

# Einbindung von Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln in Metalloberflächen



*Offen im Denken*

Der Fakultät Chemie der Universität  
Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

**2015**

eingereichte Dissertation

von

**Sven Beuermann**

geboren in Mönchengladbach

Datum der Einreichung: 20.07.2015

Tag der Disputation: 30.10.2015

1. Gutachter: Prof. Dr. C. Mayer  
2. Gutachter: Prof. Dr. H. W. Siesler  
Vorsitzender: PD. Dr. H. Somnitz

#### Selbstverpflichtungserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Dissertation ohne fremde Hilfe und nur unter Verwendung der zulässigen Mittel sowie der angegebenen Hilfsmittel und Quellen in der Zeit von Januar 2007 bis Juli 2015 im Arbeitskreis Prof. Dr. C. Mayer an der Universität Duisburg-Essen angefertigt habe und dass diese Arbeit in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Plauen, 15. Juli 2015

Sven Beuermann

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Christian Mayer danke ich ganz herzlich für die Überlassung des sehr interessanten Promotionsthemas sowie für die wissenschaftliche Betreuung und freundliche Unterstützung während der Promotionszeit.

Prof. Dr. Heinz Wilhelm Siesler danke ich sehr für die Übernahme des Koreferats.

Frau Dr. Claudia dos Santos danke ich für die freundliche Hilfe bei dem Thema Galvanik und für die Überlassung von Messergebnissen.

Ganz besonders möchte ich meinen Studienkollegen Herrn Dr. Jürgen Linders und Frau Dipl.-Lab.Chem. Martina Cybik für ihre großartige Unterstützung und stetige Diskussionsbereitschaft danken. Allen Studenten, deren Diplom-, Master- und Praktikumsarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt ebenfalls mein Dank.

Für die vielfältige messtechnische und handwerkliche Hilfe möchte ich mich bei den technischen Mitarbeitern des Arbeitskreises, Frau Kirsten Schwark, Herrn Dipl.-Ing. Uwe Bachorski und Herrn Dipl.-Ing. Manfred Zähres bedanken.

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und EDX Messungen danke ich Herrn Dipl.-Ing. Smail Boukercha und für die Zetapotentialmessungen danke ich Frau Dr. Janine Schwiertz aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Matthias Eppele.

Für die finanzielle Förderung danke ich der VW-Stiftung.

Meinen größten Dank möchte ich meiner Frau Annette Fricke für Ihre Geduld und immerwährenden Rückhalt aussprechen.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
1.1. Nanostrukturierte Materialien .....	1
1.2. Selbstheilung .....	2
1.3. Grundlagen .....	2
1.4. Aufgabenstellung .....	3
2. Theoretische Grundlagen .....	5
2.1. Kolloide .....	5
2.1.1. Definition und Eigenschaften .....	5
2.2. Definition von Nano .....	8
2.3. Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln .....	10
2.3.1. Definition und Aufbau von PACA-Nanokapseln .....	11
2.3.2. Darstellung von PACA-Nanokapseln .....	12
2.3.3. Bildungsmechanismen der PACA-Nanokapseln .....	14
2.3.4. Die Eigenschaften von Nanokapseln und Nanokapseldispersionen .....	17
2.3.5. Stabilität von Nanokapseldispersionen .....	19
2.3.6. Lagerungsstabilität von PACA-Nanokapseldispersionen .....	22
2.4. Videomikroskopisches Particle Tracking .....	24
2.4.1. Historische Entwicklung der Mikroskopie .....	24
2.4.2. Dunkelfeldmikroskopie .....	24
2.4.3. Diffusion .....	29
2.4.4. Brownsche Bewegung .....	29
2.4.5. Particle Tracking mit belichteten Photoplaten .....	33
2.4.6. Computergestütztes Particle Tracking .....	34
2.4.7. Verwendung hydrophober Glasoberflächen .....	36
2.5. Galvanik .....	38
2.5.1. Grundlagen der Galvanik .....	38
2.5.2. Galvanik mit Partikeln .....	40
3. Methoden .....	42
3.1. Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential-Messungen .....	42
3.2. Rasterkraftmikroskopie .....	42
3.3. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	46
3.4. Verschleißtest .....	47
4. Experimenteller Teil .....	49
4.1. Präparation hydrophober Glasoberflächen .....	49
4.2. Partikelgrößenbestimmung durch Particle Tracking .....	50
4.3. Darstellung von Nanokapseldispersionen .....	51
4.4. Galvanik mit und ohne Partikelzugabe .....	54
4.5. Verwendete Geräte und Chemikalien .....	55
4.5.1. Geräte und Verbrauchsmaterialien Nanokapseldarstellung: .....	55
4.5.2. Geräte Particle Tracking: .....	55
4.5.3. Gerät und Verbrauchsmaterial Rasterkraftmikroskopie: .....	55
4.5.4. Gerät Dynamische Lichtstreuung und Zetapotentialmessung: .....	56
4.5.5. Gerät Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie: .....	56



4.5.6. Chemikalien und Verbrauchsmaterial:	56
5. Particle Tracking	58
5.1. Partikelgrößenbestimmung	58
5.1.1. Datenakquise	60
5.1.2. Bildrestaurierung	61
5.1.2.1. „Idealer“ Hintergrund	61
5.1.2.2. Differenzbildberechnung	63
5.1.3. Partikelerkennung	64
5.1.3.1. Erkennung der hellen Pixel	66
5.1.3.2. Die Zusammenstellung von hellen Pixeln zu Partikeln	67
5.1.3.3. Die Ermittlung der individuellen Partikeldaten	67
5.1.3.4. Partikelverfolgung	68
5.1.4. Partikelverfolgung, Berechnung der Partikelradien und Histogrammerstellung	74
5.1.4.1. Iterative Nordlundkorrektur der hydrodynamischen Radien	75
5.1.4.2. Radien zu Größenhistogrammen zusammenstellen	76
5.1.4.3. Fit-Prozedur mit der Bibliothek „Gnu Scientific Library“	78
5.1.5. Darstellung der Rohdaten, der Fit-Funktion und der wichtigsten Parameter	79
5.2. Ergebnisse und Diskussion	81
5.2.1. Vermessung von Partikelstandards	82
5.2.2. Vermessung von gemischten Partikelstandards	84
6. PACA-Nanokapseln	87
6.1. Ergebnisse	87
6.1.1. Viskoelastisches Verhalten von vereinzelt Nanokapseln	87
6.1.2. Mechanische Stabilität von vereinzelt Nanokapseln	90
6.1.3. Stabilisierung von nickelhaltigen Nanokapseldispersionen	94
6.1.3.1. Stabilität bei 20°C	95
6.1.3.2. Entwicklung einer stabilen Dispersion bei 50°C	97
6.1.3.3. Stabilisierung gegen den galvanischen Prozess	99
6.1.3.4. Dispersionsstabilität während und nach der galvanischen Abscheidung	104
6.2. Diskussion	107
6.2.1. Viskoelastisches Verhalten von vereinzelt Nanokapseln	107
6.2.2. Mechanische Stabilität von vereinzelt Nanokapseln	108
6.2.3. Stabilisierung von nickelhaltigen Nanokapseldispersionen	112
6.2.3.1. Stabilität bei 20°C	112
6.2.3.2. Entwicklung einer stabilen Dispersion bei 50°C	114
6.2.3.3. Stabilisierung gegen den galvanischen Prozess	115
6.2.3.4. Dispersionsstabilität während und nach der galvanischen Abscheidung	117
7. Galvanisch abgeschiedene Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten	119
7.1. Ergebnisse	119
7.1.1. Mechanische Charakterisierung von Nickelschichten	119
7.1.1.1. Einfluss von Nanokapseln in Nickelschichten	119
7.1.1.2. Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften von der Kapselmenge im galvanischen Bad	124
7.1.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Nickelschichten	125

7.1.2.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer geschlossenen Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht .....	125
7.1.2.2. Elementaranalyse einer mechanisch belasteten Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht .....	127
7.1.3. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Nickelschichten .....	131
7.2. Diskussion .....	137
7.2.1. Mechanische Charakterisierung von Nickelschichten .....	137
7.2.1.1. Einfluss von Nanokapseln in Nickelschichten .....	137
7.2.1.2. Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften von der Kapselmenge im galvanischen Bad .....	138
7.2.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Nickelschichten .....	140
7.2.2.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer geschlossenen Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht .....	140
7.2.2.2. Elementaranalyse einer mechanisch belasteten Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht .....	141
7.2.3. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Nickelschichten .....	142
8. Zusammenfassung .....	148
9. Verzeichnisse .....	152
9.1. Literaturverzeichnis .....	152
9.2. Abbildungsverzeichnis .....	162
9.3. Tabellenverzeichnis .....	165
9.4. Abkürzungen .....	167
9.5. Symbolverzeichnis .....	167
10. Lebenslauf .....	170

# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1. Nanostrukturierte Materialien

Die Suche nach immer kleineren Strukturen und deren gezielte Manipulation und Produktion ist eine wichtige Motivation in vielen Forschungsbereichen. Es wird nach neuen Materialien oder Eigenschaften geforscht, die zu innovativen Produkten oder Produktionsverfahren führen.

Die Herangehensweisen bei der Synthese von Nanomaterialien kann man in Bottom-up und Top-down Prozesse unterteilen. Dabei wird bei einem Top-down Verfahren von makroskopischen Objekten ausgehend Material mit nanoskaligen Dimensionen herausgearbeitet. Der Bottom-up Ansatz geht von sub-Nanometer großen Objekten aus, beispielsweise Molekülen oder Atomen und ordnet diese zu Nanoobjekten oder -strukturen.

Die interessantesten Bottom-up Methoden bedienen sich der Selbstorganisation von Atomen oder Molekülen. Hierbei ist nicht die direkte Manipulation durch den Menschen für die Ausbildung der erwünschten Strukturen erforderlich, sondern die spontane Anordnung entlang von Phasengrenzen oder anderer lokaler Potentialminima.

Sind diese nanoskaligen Materialien geschaffen, so können sie in vielfacher Weise mit konventionellen Materialien kombiniert und verbunden werden. Pulver und Dispersionen, wie aus der klassischen Kolloidchemie bekannt, sind ebenso möglich wie Oberflächenmodifikationen mit aufgetragenen Nanoobjekten oder nanometerdicke Schichten aus wenigen Atom- oder Molekülschichten. Als Bestandteil von Kompositmaterialien ist es möglich die bekannten Eigenschaften der Hauptkomponente gezielt mit ganz neuen Eigenschaften zu erweitern oder die vorhandenen Eigenschaften zu verstärken.

Nach Jahren intensiver und erfolgreicher Forschung dringt die Nanotechnologie immer stärker in das öffentliche Bewusstsein und ist inzwischen mit ersten Produkten auf dem Markt präsent. Sonnencremes mit Titandioxidnanopartikeln, Oberflächen mit einem schmutzabweisenden „Lotus-Effekt“, Wärmeschutzglas mit wenige Nanometer dicken Infrarotreflexionsschichten und PTFE-Nanopartikel enthaltende Metallschichten mit Selbstschmierung sind kommerziell erhältlich.

## 1.2. Selbstheilung

Viele der in den Markt eingeführten Anwendungen von Nanomaterialien sind optimierbar. Gleichzeitig sind sie auch Ausgangspunkt für die Formulierung neuer Produktwünsche und der Entwicklung neuer Ideen. Ein zukunftsweisender Gedanke ist die Selbstheilung oder Selbstreparatur von künstlichen Oberflächen. Werden dieserart funktionalisierte Oberflächen mechanisch oder chemisch beschädigt, so soll eine Wiederherstellungsreaktion durch einen in die Oberfläche integrierten Mechanismus ausgelöst werden. Dieser aus den Eigenschaften von biologischen Systemen abgeleitete Wunsch stellt eine große Herausforderung an die Forschung dar.

Nach dem bisherigen Ansatz wird die erwünschte Oberflächeneigenschaft an den maximal zu erwartenden physikalischen oder chemischen Belastungen orientiert. Die Oberfläche, gegebenenfalls auch das komplette Werkstück, wird auf diese statischen Eigenschaften hin optimiert. Da zumeist nicht konstant die maximale Belastung anliegt, sind diese Charakteristika für die normale Beanspruchung überdimensioniert, was die Produktionskosten und den Herstellungsaufwand unnötig erhöht.

Es werden vielmehr Oberflächen benötigt, die auf definierte externe Stimuli zuverlässig mit festgelegten Reaktionen antworten und zwar erst dann, wenn diese Reaktion benötigt wird. Durch die Einbettung von Materialien mit den erwünschten Merkmalen und Fähigkeiten in die Hauptkomponente kann eine solche funktionalisierte Oberfläche realisiert werden.

Eine Idee ist die Einlagerung von flüssigkeitsgefüllten Kapseln in metallische Oberflächen. Wird die Oberfläche zerkratzt oder chemisch angeätzt, so wird der in der Kapsel enthaltene Wirkstoff freigesetzt. Dies kann ein Öl sein, welches die Oberfläche benetzt und eine kurzzeitige Schutzfunktion aufbaut, eine UV-härtende Monomerlösung, die bei Freisetzung den Kratzer ausfüllt und aushärtet oder auch ein klassischer Korrosionsinhibitor, der anhand einer chemischen Reaktion der chemischen Korrosion entgegenwirkt.

## 1.3. Grundlagen

In den meisten Verfahren, bei denen Oberflächen mit flüssigkeitsgefüllten Kapseln funktionalisiert werden, werden Mikrokapseln verwendet. Diese Kapselgröße bedingt eine minimale Schichtdicke von ca. 20 µm und ist für heutige Schutz- bzw. Funktions-

schichten sehr dick. Im Zuge von Materialeinsparung und der Entwicklung von immer effizienteren und schnelleren Prozessen sind Schichten von wenigen Nanometern Dicke erwünscht.

Der Einsatz von Nanokapseln ist ein logischer Schritt zur Realisierung dieser dünnen Schichten. Zum einen ist eine Kapselgröße von deutlich weniger als der Schichtdicke eine zwingende Voraussetzung. Zum anderen ist die Störung der Oberflächenmorphologie bei der Verwendung von Nanokapseln erheblich geringer ausgeprägt als bei den größeren und somit stärker störenden Mikrokapseln.

Für die Darstellung der Schicht wird ein galvanischer Prozess gewählt. Dieses Verfahren hat die Vorteile, dass es gut untersucht ist und als leicht skalierbarer, großtechnischer Prozess für eine zukünftige Anwendung zur Verfügung steht. Als nanostrukturiertes Material, welches in die Schichtmatrix integriert werden soll, werden Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln (PACA-Nanokapseln) verwendet. Diese Kapseln sind leicht darstellbar und hinsichtlich der Größenverteilung und der Stabilität der Dispersion unter moderaten Bedingungen sehr gut untersucht. Ein zusätzlicher positiver Effekt ist die biologische Verträglichkeit und Abbaubarkeit. Bei einer zukünftigen Anwendung im großtechnischen Maßstab sind keine human- oder umwelttoxikologischen Probleme zu erwarten.

## 1.4. Aufgabenstellung

Die in vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe verwendeten PACA-Nanokapseln <sup>[1–15]</sup> stammen ursprünglich aus medizinischen Forschungsansätzen und werden bisher unter moderaten Umgebungsbedingungen eingesetzt und untersucht. Geringe Salzgehalte oder auch dialysierte Dispersionsmittel vertragen die Kapseln sehr gut. Bei Raumtemperatur oder auch gekühlt sind die Dispersionen über einen langen Zeitraum stabil. Die Bedingungen in galvanischen Bädern sind jedoch deutlich aggressiver.

Dementsprechend liegt ein Hauptaspekt dieser Arbeit in der Untersuchung und Stabilisierung von PACA-Nanokapseln in galvanischen Nickelbädern. Bei 50°C Badtemperatur, extrem hohen Ionengehalten, stark basischen oder sauren Lösungen und aktiven elektrischen Potentialen werden die Kapseldispersionen stark belastet und die Dispersionen kollabieren sehr schnell.

Als wichtige Methode zur Untersuchung dieser Kapseldispersionen wird eine video-mikroskopische Beobachtung der Brownschen Bewegung von Nanokapseln verwendet. Die Optimierung dieser Methode auf die Anforderungen hinsichtlich einer möglichst geringen Analysendauer und der Verwendung in modernen EDV-Systemen ist ebenfalls Bestandteil dieser Dissertation.

Als Hauptziel wird die Darstellung von stabilen Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten verfolgt. Die erfolgreiche Einbettung von Nanokapseln in die Schichten soll nicht nur mikroskopisch nachgewiesen werden, sondern auch durch einen makroskopischen Effekt nachweisbar sein.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Kolloide

#### 2.1.1. Definition und Eigenschaften

Als erster Wissenschaftler hat *Thomas Graham* im Jahre 1850 die Besonderheiten von diffundierenden Makromolekülen beschrieben<sup>[16]</sup>. Ihm ist dabei das für ihn eigenartige Diffusionsverhalten von Albumin im Vergleich zu Salzen aufgefallen und in späteren Arbeiten hat er dieses Verhalten und seine Ursachen genauer untersucht. 1861 hat er seine Erkenntnisse in einem wegweisenden Artikel „Liquid Diffusion Applied to Analysis“ veröffentlicht und die Grundlage zur heutigen Kolloidchemie gelegt<sup>[17]</sup>. Er hat nicht nur das zugrunde liegende Merkmal dieses Phänomens erklärt, sondern auch die Terminologie dieses Wissenszweiges fundamental geprägt. Die Begriffe „colloid“ als Gegenstück zu gelösten oder kristallinen Materialien, „sol“ für eine Dispersion einer festen in einer flüssigen Phase und „gel“ für eine feste dispergierte Phase, die die gesamte flüssige kontinuierliche Phase absorbiert hat, wurden von ihm geprägt.

Die „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) hat 1972 eine Definition der Kolloidchemie erstellt und so die Terminologie vereinheitlicht<sup>[18]</sup>. Laut dieser Definition ist die Kolloidchemie ein Teilbereich der physikalischen Chemie, der sich mit Systemen beschäftigt, deren Strukturen in einer Größenordnung zwischen 1 nm und 1 µm liegen. Diese kleinräumigen Strukturen müssen nicht zwingend in allen drei Raumrichtungen vorliegen (Partikel), es gibt auch kolloidale Strukturen mit zwei (Fasern) oder nur einer (Filme) kolloidalen Dimension. Viele kolloidale Systeme sind aus dem alltäglichen Gebrauch geläufig wie zum Beispiel Milch (eine Öl-in-Wasser Emulsion), Rauch (ein Feststoff-in-Gas Aerosol) oder Isolierschaum (ein Gas-in-Feststoff Schaum).

Alle diese Systeme werden als eine Verteilung sehr kleiner Teilchen oder Strukturen einer Substanz A in einer anderen Substanz B beschrieben. Dabei können sowohl die dispergierte Phase (Substanz A) als auch das Dispersionsmittel (Substanz B), welches auch als kontinuierliche Phase bezeichnet wird, in allen klassischen Aggre-

gatzuständen vorliegen. Die dispergierten Bestandteile weisen dabei mindestens in einer Richtung eine Länge im kolloidalen Bereich auf.

Derart strukturierte Materialien können sehr interessante Eigenschaften aufweisen. Diese weichen zum Teil deutlich von den Masseneigenschaften („bulk“) ab, beispielsweise eine stark erhöhte Reaktivität (Kohlenstaubexplosion)<sup>[19]</sup> oder veränderte optische Eigenschaften (kolloidales Gold erscheint rot)<sup>[20]</sup>. Dabei muss man beachten, dass diese Phänomene nicht aufgrund von chemischen Änderungen, sondern nur aufgrund der physikalischen Form auftreten.

Anhand von 1 ml n-Hexan lässt sich die Grundlage vieler dieser Phänomene verdeutlichen. Liegt die gesamte Menge in einem kugelförmigen Tropfen mit 1,2 cm Durchmesser vor, so befindet sich nur etwa jedes 4-millionste Molekül (0,00002%) an der 4,8 cm<sup>2</sup> großen Oberfläche dieses Tropfens. Die Moleküle an der Oberfläche sind anderen Kräften und Umgebungsbedingungen unterworfen als innerhalb des Tropfens. Wird dieser makroskopische Tropfen jedoch in Tropfen mit 200 nm Durchmesser dispergiert, so beträgt die Gesamtoberfläche etwa 30 m<sup>2</sup> bei gleichem Gesamtvolumen. Nun ist etwa jedes 67-ste Molekül (1,5%) an der Oberfläche und unterliegt besonderen energetischen Voraussetzungen. Bei den dispergierten Systemen ist das Oberflächen/Volumen-Verhältnis extrem groß und somit ein bestimmender Faktor bei den Eigenschaften. Häufig wird dieses Verhältnis als spezifische Grenzfläche  $A_s$  ausgedrückt:

$$A_s = \frac{A}{V} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.1)$$

Im vorangegangenen Beispiel beträgt  $A_s(\text{n-Hexan, bulk}) = 4,8 \text{ cm}^{-1}$  und  $A_s(\text{n-Hexan, 200 nm}) = 300000 \text{ cm}^{-1}$ .

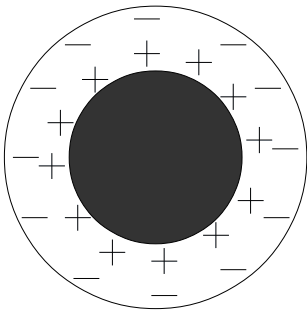
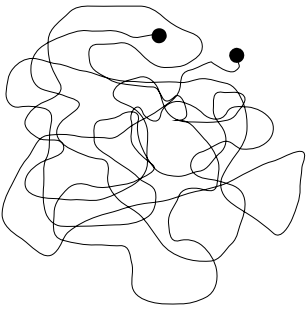
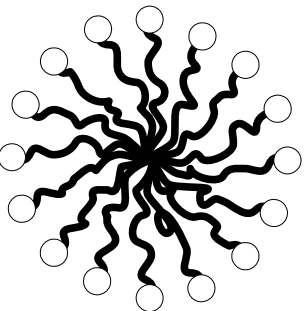
Diese Eigenschaftsveränderungen treten jedoch bei verschiedenen Materialien erst bei ganz unterschiedlichen Größen auf, so dass es keine allgemeingültige stoff-, material- und eigenschaftenübergreifende Größe gibt, ab welcher es zu neuen Effekten kommt. Zudem war lange Zeit unklar, wie man diese zum Teil sehr unterschiedlichen Systeme klassifizieren soll. Es wurden Einteilungen nach der Größe (grobe Dispersion, Kolloide, niedermolekulare Dispersion)<sup>[21]</sup>, den inneren Strukturen (Filme, Fäden, Partikel), den Stoffklassen (anorganisch, organisch, biologisch) oder der Herkunft der Kolloide (synthetisch, biogen, geogen) vorgeschlagen. Diese Einteilungen umfassten



zumeist nicht alle kolloidalen Systeme und konnten teilweise auch keinen Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften herstellen.

Dieses änderte sich mit der Klassifizierung nach *Staudinger*<sup>[22, 23]</sup>, der eine auf thermodynamischen und strukturellen Betrachtungen gründende, bis heute gültige Einteilung vorschlug:

Tabelle 1: Einteilung der Kolloide nach Staudinger<sup>[24]</sup>

Dispersionskolloid	Molekülkolloid	Assoziationskolloid
		

Als ersten Bereich, der auch den klassischen kolloidalen Zustand nach *Ostwald* umfasst, benannte er die Dispersionskollide. Geeignete Dispergierungsmethoden verteilen einen festen oder flüssigen Stoff, so dass Teilchen kolloidaler Größe entstehen. Als Folge der Dispergierung erhält man polydisperse Verteilungen, also eine Streuung von Partikelgrößen um einen Mittelwert. Die einzelnen Partikel sind im Dispersionsmedium nicht löslich und müssen elektrostatisch oder sterisch stabilisiert werden, da dieses System thermodynamisch instabil ist. Bestenfalls befindet sich das System in einem metastabilen Zustand.

Die elektrostatische Stabilisierung beruht auf der Abstoßung gleich geladener Teilchen, kann jedoch durch eine hohe Konzentration entgegengesetzt geladener Ionen in der Dispersion neutralisiert werden. Die sterische Abstoßung, die durch Tenside mit räumlich anspruchsvollen Endgruppen erreicht wird, wird davon nicht beeinträchtigt.

Gelöste Makromoleküle mit  $10^3$  bis  $10^9$  kovalent gebundenen Atomen stellen die Klasse der Molekülkolloide dar. Darunter fallen thermodynamisch stabile Lösungen, in denen die Moleküle zumeist im geknäulten Zustand vorliegen. Das erstmals von Graham in diesem Zusammenhang untersuchte Albumin gehört zu den Molekülkolloi-

den. Die Partikelgrößenverteilung kann hierbei monodispers sein, da ausschließlich die Polymerlänge die endgültige Partikelgröße bestimmt.

Als dritter Bereich werden die Assoziationskolloide genannt. Da sich hier unter anderem Tensidmoleküle spontan und reversibel aggregieren, werden diese Strukturen auch Mizellkolloide genannt. Zusätzlich gehören die lamellaren Strukturen in diese Kategorie, ebenso wie viele Biokolloide. Diese Systeme sind ebenfalls thermodynamisch stabil.

## 2.2. Definition von Nano

Der Einheitenpräfix „nano“ kennzeichnet seit der 11ten Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) von 1960 den milliardsten Teil einer Einheit oder Menge und ist Bestandteil des internationalen Einheitensystems (SI). Ein Nanometer ist somit der milliardste Teil eines Meters. Die zuvor angesprochenen kolloidalen Systeme beinhalten meist Partikel oder Strukturen in der Größenordnung von wenigen Nanometer bis Mikrometer. Eine einfache Definition von Nanopartikeln oder Nanomaterialien ist die Spezifizierung anhand eines Größenbereiches.

Dennoch ist es der Wunsch vieler Interessengruppen, diese Nanomaterialien und -strukturen eindeutig zu klassifizieren und festzulegen. Dies hat rechtliche als auch praktische Gründe, da so bestimmte Rechte und Verbindlichkeiten direkt an eine messbare Größe eines Produktes gebunden werden können. Im Sinne einer Vereinheitlichung der Bezeichnung von Nanomaterialien hat das Technische Komitee der Internationalen Standardisierungs-Organisationen (ISO) eine Eingruppierung der Nanoobjekte in der Vorschrift „ISO TS 27687“ veröffentlicht<sup>[25]</sup>. Zusätzlich wird derzeit an einer weiteren Technischen Verordnung („ISO TS 12921“) gearbeitet, die auch verarbeitete Nanoobjekte und nanostrukturierte Oberflächen umfassen soll.

Die folgende Grafik zeigt eine Übersicht über diese beiden Technischen Verordnungen und die darin erfassten Strukturen und Materialien<sup>[26]</sup>:

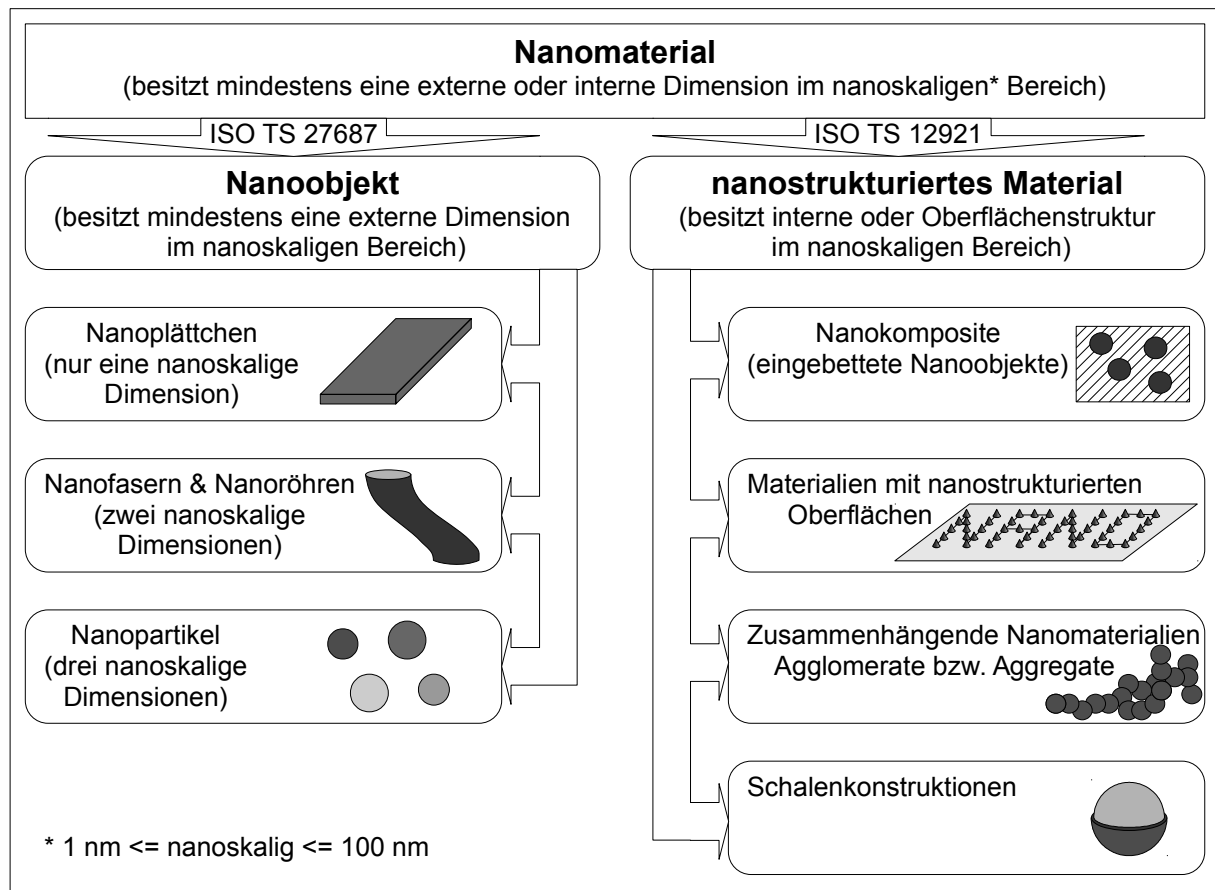


Abbildung 1: Einteilung der Nanomaterialien

Zuerst wird definiert, dass ausschließlich ein Größenbereich von 1 bis 100 nm als sogenannter „Nanobereich“ oder „nanoskalig“ bezeichnet wird. Die obere Grenze wurde festgelegt, da angenommen wird, dass erst bei Objekten und Strukturen, die eine geringere Dimension aufweisen, besondere, vom Massenverhalten abweichende Eigenschaften auftreten. Die untere Grenze wurde eingeführt, um die Nanostrukturen von Molekülen oder Atomen zu trennen. Die Nanoobjekte werden anhand der Anzahl der orthogonalen externen nanoskaligen Dimensionen eingeordnet. Ist die Höhe oder Dicke eines Materials als einzige nanoskalige Dimension vorhanden, so spricht man von Nanoplättchen. Sind zwei nanoskalige Dimensionen vorhanden, beispielsweise Radien in x- und y-Richtung einer Faser mit ovalem Querschnitt und einer Länge  $z > 100$  nm, so werden diese Strukturen als Nanofasern bezeichnet. Je nach den weiteren Eigenschaften werden Nanodrähte (leitfähige Nanofasern), Nanoröhren (Hohlfasern) und Nanostäbchen (starre Nanofasern) als Untergruppen definiert. Als letzte Gruppe werden die Nanopartikel mit drei nanoskaligen Dimensionen definiert. Diese können, müssen aber nicht, kugelförmig sein. Der innere Aufbau kann sowohl eine kompakte, als auch eine hohle Struktur sein.

Um auch verarbeitete Nanoobjekte und nanostrukturierte Oberflächen einzuordnen, wird mit der Vorschrift „ISO TS 12921“ an einer Erweiterung der Definitionen gearbeitet. Dabei wird zwischen Materialien mit Oberflächen- und internen Strukturen im Nanometerbereich unterschieden. Die nanostrukturierten Oberflächenelemente müssen fest mit dem Substrat verbunden sein, um als nanostrukturierte Oberfläche zu gelten. Als weiteres nanostrukturiertes Material gelten Nanokomposite. Bei ihnen liegen in eine feste Matrix eingebettete Nanoobjekte vor. Agglomerate und Aggregate von Nanoobjekten werden als zusammenhängende Nanomaterialien bezeichnet. Eine weitere Klasse stellen die Schalenkonstruktionen dar. Diese müssen nicht selber Nanoobjekte sein, es reicht, wenn interne Strukturelemente wie beispielsweise die Hülle nanoskalig sind.

Im Rahmen dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf den Schalenkonstruktionen und Nanokompositen. Dabei liegen die Durchmesser der verwendeten Kapseln mit einem Mittelwert von 200 bis 300 nm sehr nahe an der oben vorgestellten Grenze, um als Nanoobjekte zu gelten. Die Kapselmembran besitzt jedoch mit einer Dicke von wenigen Nanometern eine nanoskalige Dimension. Aus dieser Tatsache und weil alle Kapseldurchmesser sicher im Bereich von unter einem Mikrometer liegen, werden diese Kapseln im folgenden als Nanokapseln bezeichnet.

### 2.3. Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln

Polyalkylcyanoacrylate (PACA) wurden zuallererst von *H. Cover* dargestellt. Nach der Vermessungen des Brechungsindex konnten die verwendeten Glaskörper des Messgerätes nicht mehr voneinander gelöst werden. Dies war die Geburtsstunde des Einkomponenten- oder auch Sekundenklebers. Die Polyalkylcyanoacrylate wurden in dieser Funktion 1956 von der Firma Eastman Kodak patentiert<sup>[27]</sup>. Schnell konnte herausgefunden werden, dass die geringen Feuchtigkeitsspuren, die auf allen Oberflächen zu finden sind, die Polymerisation starten. Die bei der Autoprotolyse des Wassers entstehenden Hydroxidionen reichen sowohl in ihrer Konzentration als auch in ihrer Basizität aus, um eine anionische Polymerisation von PACA stattfinden zu lassen. An eine Verwendung als Wundklebstoff oder zur Abdeckung von großflächigen Verbrennungen wurde schon bald gedacht und durch Anpassung des Alkylrestes wurde die Verträglichkeit am und im Körper schnell verbessert<sup>[28, 29]</sup>. Zudem stellte sich das Polymer als biologisch abbaubar heraus<sup>[30, 31]</sup>, was ebenfalls ein Vorteil war,

da nach medizinischen Eingriffen kein Fremdkörper zurückblieb, der wieder entfernt werden musste. Der biologische Abbau von PACA im Körper erfolgt innerhalb weniger Tage bis Wochen<sup>[30]</sup>, abhängig unter anderem vom pH-Wert, der Polymerkettenlänge und des verwendeten Alkylrestes.

Die Anwendung als Medikamententräger im Sinne eines Drug-Targeting-Systems wurde ebenfalls intensiv erforscht<sup>[32, 33]</sup>. Die ersten Nanosphären aus Polyalkylcyanoacrylat wurden 1979 von *P. Couvreur* erzeugt<sup>[32]</sup>. Der darauf folgende Schritt war die Verringerung des massiven Polymergerüsts zu Gunsten einer erhöhten Wirkstoffkapazität. Eine Kern-Schale-Struktur ist das Extremum dieser Überlegung und wurde 1986 durch die erste Nanokapselsynthese von *N. Al Khouri Fallouh* erfolgreich dargestellt<sup>[34]</sup>. Für diese anionische Grenzflächenpolymerisation wird zunächst eine Emulsion von in Öl gelöstem Monomer in Wasser dargestellt. Der pH-Wert wird anschließend stark erhöht und die Polymerisation wird durch in der Wasserphase anwesende Hydroxidionen gestartet. Es entstehen kugelförmige, mit Öl gefüllte, durch eine dünne Polymerschicht umschlossene Kapseln.

### 2.3.1. Definition und Aufbau von PACA-Nanokapseln

Eine Nanokapsel hat die Struktur einer flüssigkeitsgefüllten Kugel, deren Grenzfläche zum umgebenden Medium durch eine Polymerhülle und eine Tensidähnlich stabilisiert wird.

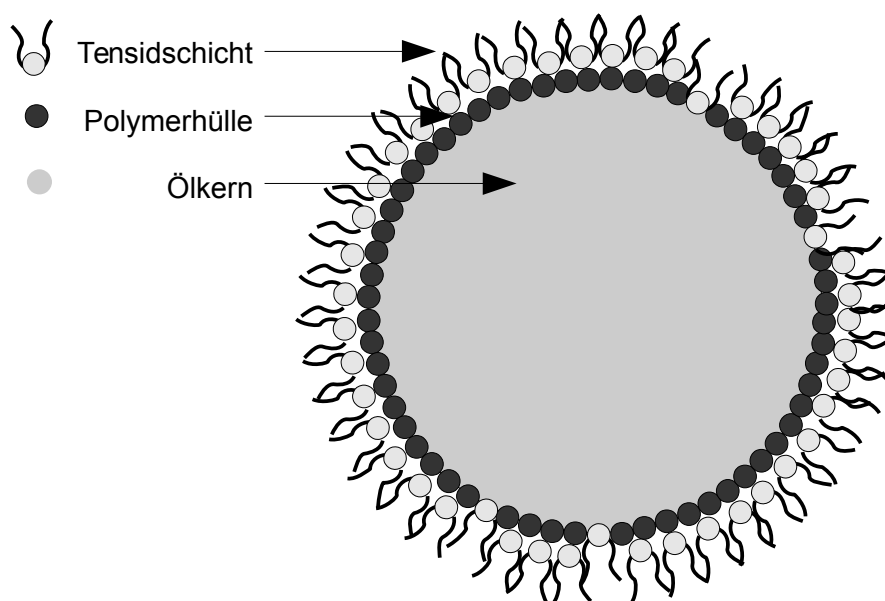


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer ölgefüllten PACA-Nanokapsel<sup>[3]</sup>

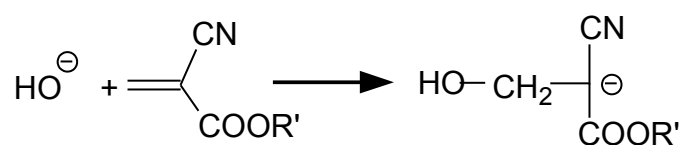
Der Flüssigkeitskern ist zumeist ein Öl, in dem verschiedene lipophile Substanzen wie medizinische Wirkstoffe, Farb- oder auch Duftstoffe eingelagert werden können. Dieser flüssige Kern wird von einer Polymerhülle und mindestens einem Tensid umgeben und stabilisiert. Die bei reinen O/W-Emulsionen auftretenden Effekte wie Ostwald-Reifung, Koagulation oder Aufräumung werden so wirksam unterbunden<sup>[34]</sup>.

Die beiden Lösungen, aus denen die Primäremulsion dargestellt wird, bestehen zum einen aus der wässrigen, später äußeren Phase und aus der öligen oder ethanolischen, später dispergierten Phase. In der wässrigen Phase ist das Tensid und ein Polymerisationsstarter enthalten, in der ethanolischen Phase das Öl, eventuelle öllösliche Zusätze und ein Polymerisationsinhibitor. Bei der Zugabe der ethanolischen Phase entstehen kleine Öltropfen und das enthaltene Monomer reagiert mit dem Polymerisationsinitiator der wässrigen Phase. Die Öltropfen dienen dabei als Precursor, denn das Polymer lagert sich entlang der Grenzfläche Öl-zu-Wasser an, da es weder in Wasser noch in Öl löslich ist.

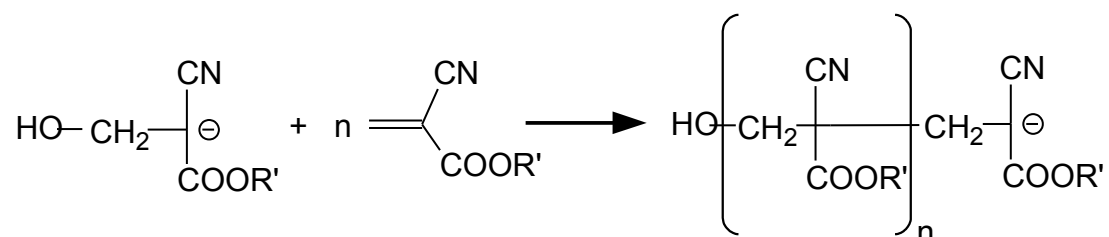
### 2.3.2. Darstellung von PACA-Nanokapseln

Für die hier verwendete Synthesemethode wird zuerst eine O/W-Emulsion dargestellt und anschließend eine Grenzflächenpolymerisation durchgeführt. Die Emulsion kann mit mehreren Verfahren hergestellt werden, durch Ultraschall, kräftiges Rühren oder auch durch direktes Einspritzen des Öls oder einer Ethanol/Öl-Lösung in die wässrige Phase. Dabei ergeben sich von der Darstellungsmethode abhängige Größenverteilungen und Ausbeuten an Nanokapseln. Zumeist werden Hydroxidionen als Kettenstarter verwendet, wie die folgenden Teilschritte des Reaktionsmechanismus der anionischen Polymerisation zeigen:

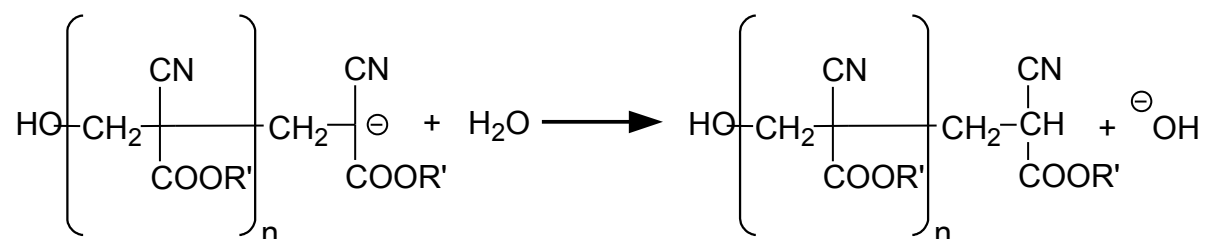
Kettenstart:



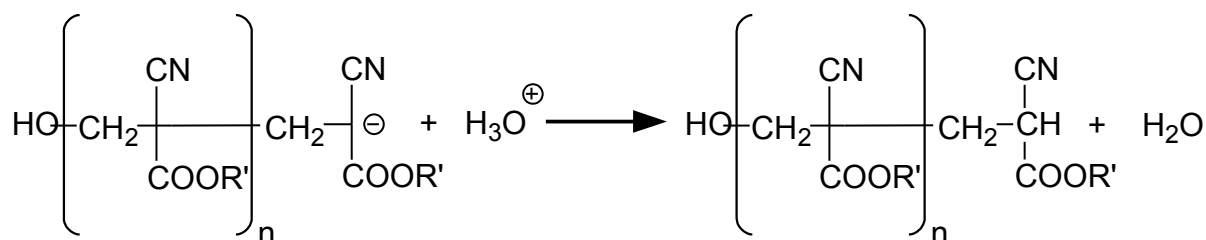
Kettenwachstum:



Übertragungsreaktion:



Kettenabbruch:



Es können bei der anionischen Polymerisation von Alkylcyanoacrylaten auch andere Anionen (Cyanide ( $\text{CN}^-$ ), Alkoholate ( $\text{RO}^-$ ) oder Halogenide ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )<sup>[35–38]</sup> und nichtionische Lewis-Basen (tertiäre Amine und Phosphine)<sup>[39–43]</sup> zum Einsatz kommen. Das Besondere bei der Verwendung der nichtionischen Kettenstarter ist, dass sich zu Beginn der Polymerkette ein kationischer Rest befindet und ein Makrozwitterion entsteht<sup>[35]</sup>.

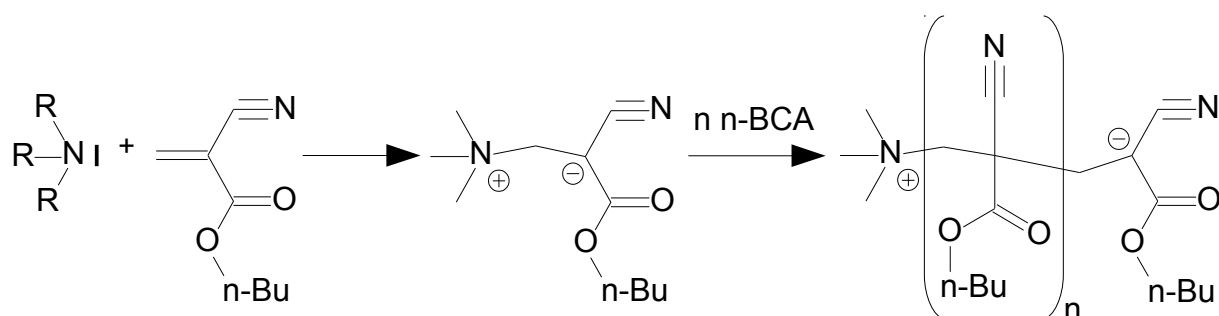


Abbildung 3: Darstellung eines Makrozwitterions aus n-Butylcyanoacrylat und einem tertiären Amin<sup>[35]</sup>

Die Reaktion ähnelt einer Michael-Addition, als Nukleophil wird jedoch kein Enolat, sondern ein Amin mit einem freiem Elektronenpaar eingesetzt. Der Angriff erfolgt analog am  $\beta$ -Kohlenstoffatom der ungesättigten Carbonylverbindung. Das Zwitterion kann nun als Polymerisationsstarter fungieren. Das Makrozwitterion kann protoniert werden, die lebende Polymerisation wird beendet und das Polymermolekül verbleibt einfach positiv geladen.

### 2.3.3. Bildungsmechanismen der PACA-Nanokapseln

Zusammen mit der ersten Nanokapselsynthese hat *N. Al Khouri Fallouh* eine Theorie zu den ablaufenden Reaktionen und Mechanismen bei der Nanokapseldarstellung aufgestellt<sup>[34]</sup>. Seine Theorie besagt, dass eine Wanderung der amphiphilen Monomermoleküle in die Grenzfläche beginnt, sobald die Öltröpfchen in der wässrigen Phase vorliegen. Durch diesen Vorgang wird die Oberflächenspannung verringert, die eine Antriebskraft bei der Entmischung der Emulsion darstellt. Die Hydroxidionen aus der wässrigen Phase starten die Polymerisation, sobald die Alkylcyanoacrylat-Monomereinheiten in die Grenzfläche eintreten und somit erstmalig mit der wässrigen Phase in Kontakt kommen. Die nachfolgende anionische Polymerisation verläuft innerhalb der Grenzfläche. Es bildet sich somit ein loses Geflecht aus physikalisch vernetzten Polymerketten, die die Morphologie des Öltröpfchens nachbilden. Das entstehende Polymer ist weder in Wasser noch in Öl löslich. Während dieses Prozesses ist zuerst der Öltröpfchen und anschließend die Nanokapsel von einer Tensidschicht umgeben, bei der sich die einzelnen Tensidmoleküle entsprechend ausgerichtet anlagern. Die direkte Abhängigkeit zwischen den vorliegenden Öltröpfchengrößen der Emulsion und den resultierenden Nanokapselgrößen wurde unabhängig bestätigt<sup>[44]</sup>.

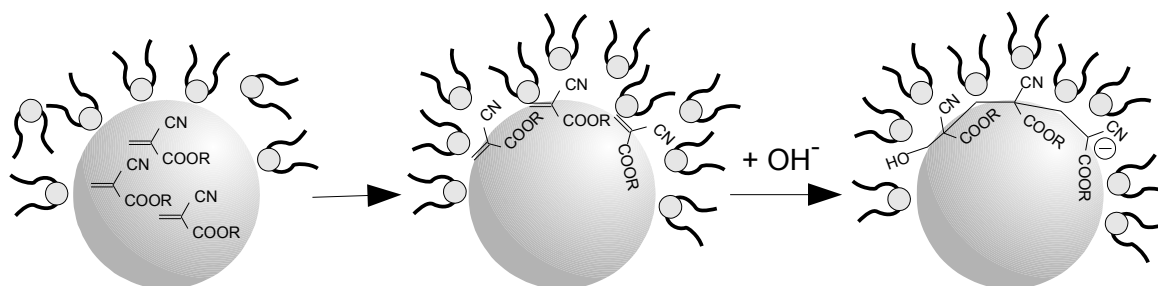


Abbildung 4: Bildungsmechanismus nach *N. Al Khouri Fallouh*<sup>[34]</sup>



Ein anderer Bildungsmechanismus wird von *M. Gallardo* vorgeschlagen und gründet auf dem Marangoni-Effekt<sup>[45]</sup>. Gallardo geht von einer Fragmentierung der Grenzfläche aufgrund der Diffusion der Ethanolmoleküle in die wässrige Phase aus.

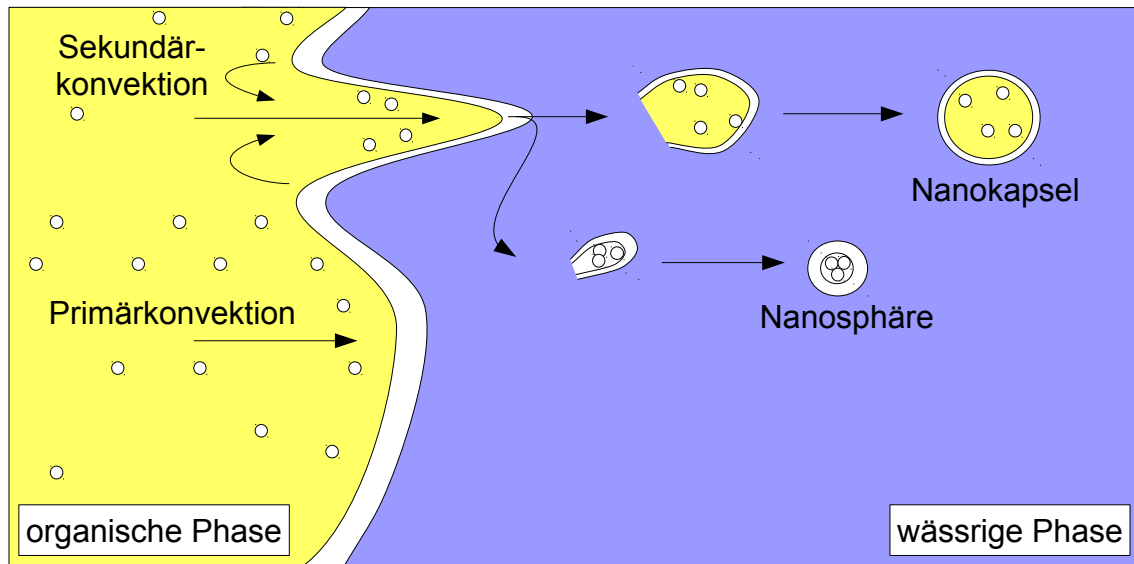


Abbildung 5: Bildungsmechanismus nach *M. Gallardo*

Es tritt eine sogenannte Primärkonvektion auf, die als Strömung in Richtung der wässrigen Phase angesehen werden kann. Es werden in der Ölphase vorhandene Monomermoleküle in die Grenzfläche transportiert und dort beginnt die Polymerisation. Durch die Unlöslichkeit der Oligomere und Polymere in Wasser und in Öl verbleiben diese innerhalb der Grenzfläche. Sowohl die gehinderte Diffusion als auch die Konzentrationsunterschiede verursachen Turbulenzen in der Grenzfläche und führen dazu, dass diese aufgerissen wird. Die bei dieser sogenannten Sekundärkonvektion entstandenen Fragmente diffundieren in die wässrige Phase und ordnen sich zu kugelförmigen Gebilden an. Nach dieser Theorie können auch Nanosphären erklärt werden, die eventuell gleichzeitig mit den Nanokapseln entstehen. Der Nachteil dieses Modells ist jedoch, dass Ethanol vorhanden sein muss. Darauf kann bei der Ultraschall-Nanokapselsynthese verzichtet werden. Der Energieeintrag ist groß genug, um eine ausreichend feine Verteilung des Öls in der wässrigen Phase zu gewährleisten.

Als weiterer Effekt, der zu einer Kapselbildung führt, wird auch eine spontane Emulgierung, der sogenannte „Ouzo-Effekt“, bei den Kapseldispersionen mit ethanolischen Anteil diskutiert<sup>[46]</sup>. In einem ternären Phasendiagramm aus Wasser, Öl und ei-

nem hydrophilen Lösemittel kann zwischen der Binodalen und der Spinodalen der metastabile Zustand, der sogenannte „Ouzo“-Bereich, auftreten. Außerhalb des Bereiches, der von der Binodalen umschlossen wird, sind Keime der inneren Phase instabil und werden in der kontinuierlichen Phase gelöst. Beim Überschreiten der Binodalen, auch Koexistenzkurve genannt, kann ein Phasenübergang erfolgen, da dieser ab jetzt thermodynamisch begünstigt ist (Abbildung 6b, Zustand I). Keime der inneren Phase werden gebildet, das System verbleibt jedoch innerhalb eines Energie-minimums, so dass das System weiterhin homogen ist (Abbildung 6b, Zustand II). Wird die Spinodale überschritten, so erfolgt zwingend ein Phasenübergang und das System entmischt sich (Abbildung 6b, Zustand III).

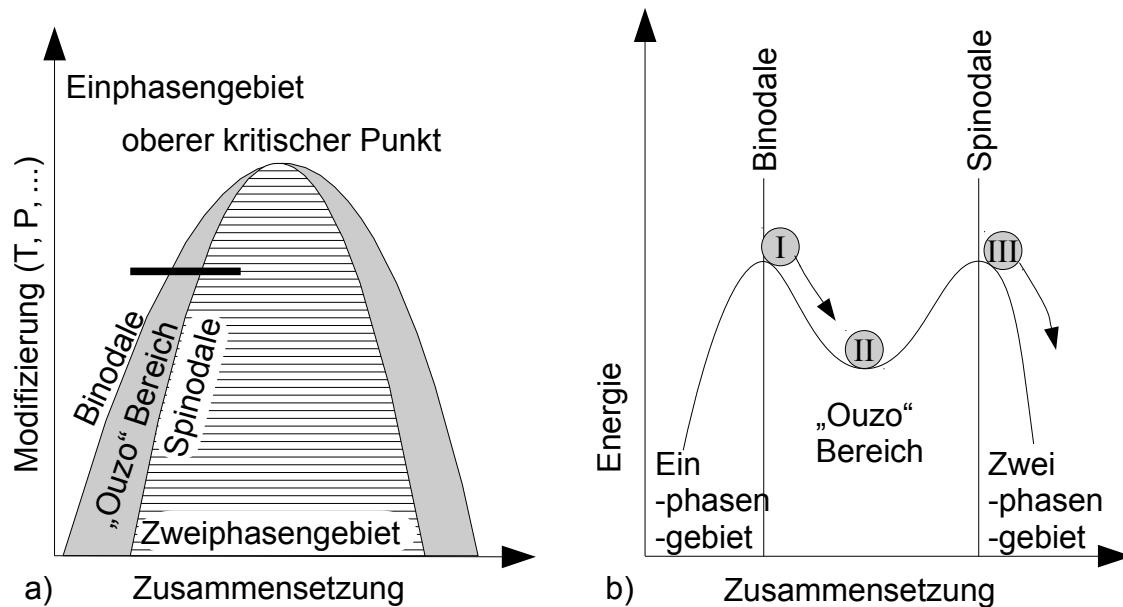


Abbildung 6: a) Phasenübergänge eines Ouzosystems<sup>[125]</sup> und b) Energieschema der Phasenübergänge

Im hier verwendeten System wird eine Lösung von Öl in Ethanol zu Wasser hinzugegeben. Dabei wird Ethanol in Wasser gelöst, die verbleibende Menge an Ethanol wird mit Öl übersättigt und das Öl fällt in Tropfenform aus der Lösung aus. Es entsteht eine farblose, undurchsichtige Emulsion. Bei diesem Vorgang treten einige Besonderheiten auf. Zunächst ist der Ablauf spontan, es wird kein Initiator zur Keimbildung der Öltropfen benötigt. Die Herabsetzung der Löslichkeit des Öls und das Herausdrängen des Öls aus der Ethanol/Wasser-Phase reicht aus, um eine große Menge an Öltropfen zu produzieren. Diese sehr kleinen Tropfen fungieren dann selbst als Keime, wachsen gleichmäßig an und bilden eine sehr schmale Größenverteilung aus. Dieses System kann dann in einen metastabilen Zustand eintreten, auch wenn keine oberflächenstabilisierenden Substanzen vorhanden sind. Durch die relativ geringe

Menge von Öl in der Emulsion (0,001% - 0,5% O/EtOH) tritt relativ selten Koaleszenz ein, da die Öltröpfen einen sehr großen mittleren Abstand voneinander haben und somit selten aufeinandertreffen und zusammenfließen können. Eine Degenerierung der Emulsion durch Ostwald-Reifung kann auftreten, da die Diffusion des Öls durch das in der kontinuierlichen Phase vorhandene Ethanol begünstigt wird.

### 2.3.4. Die Eigenschaften von Nanokapseln und Nanokapsel-dispersionen

Die Eigenschaften der Nanokapseln kann man grob in zwei Bereiche einteilen: die physikalischen Eigenschaften wie die Kapselgröße, die Wandstärke, die Turbidität, das Zetapotential und die chemischen Eigenschaften, unter denen der Aufbau des Polymers, die Art des Tensids und der eingeschlossenen Substanzen zu verstehen sind.

Die herausragende Eigenschaft der Nanokapseln liegt, wie der Name vermuten lässt, in ihrer Größe. Die sehr geringe Größe der Nanokapseln von weniger als einem Mikrometer und ihr definierter Aufbau machen sie für die Medizin interessant. Auch für technische Anwendungen sind sie von Bedeutung. Wenn Nanokapseln als Funktionsträger in Oberflächen eingebracht werden, so ist es durch ihre sehr geringen Dimensionen möglich, funktionelle Schichten mit weniger als einem Mikrometer Dicke darzustellen.

Die durchschnittliche Größe der Nanokapseln wird hauptsächlich durch die Emulgierung des ternären Systems Öl/Ethanol/Wasser bestimmt. Die durch die Emulsionsbedingungen entstandene Größenverteilung wird durch die anschließende Polymerisation eingefroren. Die Größe des Alkylrestes zeigt ebenfalls Einfluss auf die Kapseldurchmesser, da bei größeren Alkylresten die durchschnittlichen Kapseldurchmesser ansteigen<sup>[44]</sup>.

Das Verhältnis von Öl zu Ethanol ist eine wichtige Größe, die für die Herstellung einer geeigneten Nanokapseldispersion ausschlaggebend ist. Wird zu wenig Öl verwendet, so erhält man sehr wenige Öltröpfen und somit auch sehr wenige Kapseln. Wird zu viel Öl verwendet, tritt eine Phasentrennung auf und ein Teil des Öls wird nicht eingekapselt, sondern verbleibt „frei“ im System.

Die Wandstärke wird hauptsächlich vom Monomer-zu-Öl Verhältnis bestimmt. Wird das Verhältnis vergrößert, so werden die Nanokapselwände dicker und somit weniger durchlässig<sup>[44]</sup>. Die Wandstärke von Nanokapseln wird, abhängig von der Darstellungsmethode, mit ca. 3 bis 8 nm abgeschätzt<sup>[3, 34]</sup>. Die Eintrübung der Nanokapseldispersion wird als Turbidität bezeichnet, also die Abschwächung eines durch die Emulsion oder Dispersion geleiteten Lichtstrahls. Die Nanokapseldispersionen zeigen eine größere Turbidität als die vergleichbaren Ölemulsionen ohne Polymeranteil. Aus diesem Unterschied wird geschlossen, dass die Polymerwände einen deutlichen Einfluss auf das Streuverhalten in der Emulsion ausüben<sup>[44]</sup>. Diese starke Streuung des Lichtes wird bei der videomikroskopischen Detektion der Partikel genutzt.

Weitere Eigenschaften des Polymermaterials der Kapselwände sind der durchschnittliche Polymerisationsgrad und der Vernetzungsgrad. Die Polymerisationsbedingungen, hauptsächlich die Konzentration und Art des Polymerisationsstarters und die Reaktionstemperatur, sind wichtige Parameter, die den Polymerisationsgrad von Alkylcyanoacrylaten beeinflussen<sup>[47]</sup>. Bei der Standardsynthese ist das Polymer der Kapselwand nicht chemisch vernetzt. Die Stabilität dieses temporären physikalischen Netzwerkes reicht aus, um eine physikalisch belastbare Polymerhülle um den Kern aufrechtzuerhalten.

Das nach außen wirksame elektrische Potential eines Teilchens wird als Zetapotential bezeichnet. Es zeigt sich in der Wanderung der Teilchen in einem elektrischen Feld und kann somit auch mikroskopisch beobachtet werden. Dabei spielt der Aufbau des Polymers in der Nanokapselwand eine entscheidende Rolle, da die lebende Polymerisation zumeist im chemischen Sinne nicht abgebrochen wird. Eine negative Ladung verbleibt am Polymerende und führt somit zu einem negativen Oberflächenpotential der Nanokapsel. Die negativ geladene Kapsel wird von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben, die die unbewegliche und sehr fest mit der Kapsel verbundene Stern-Schicht bildet. Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen wird die negative Ladung der Kapsel nicht direkt durch die Kationen der Stern-Schicht ausgeglichen, so dass erst in der anschließenden, sehr diffusen Schicht ein vollständiger Ladungsausgleich erfolgt. Da in dieser Schicht jedoch die Teilchen mit gleicher Ladung in geringerer Anzahl vertreten sind und diese Schicht sich bei Bewegungen durch das umgebende Medium leicht ablösen lässt, ist das verbleibende Potential des Kerns nach Abzug der Ladungsverringerung durch die Stern-Schicht als Zetapotential

al messbar. Das Zetapotential kann anhand der Henry-Gleichung<sup>[48]</sup> bestimmt werden:

$$U_E = \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa a)}{3 \cdot \eta} \quad (2.2)$$

mit:  $U_E$  = elektrophoretische Geschwindigkeit des Teilchens

$\epsilon$  = Dielektrische Konstante

$\zeta$  = Zetapotential

$f(\kappa a)$  = Henryfunktion, mit  $\kappa$  = Debyelänge und  $a$  = Partikelradius

$\eta$  = Viskosität

Für den Fall von kleinen Partikeln (ca. 200 nm Radius) in einem polaren Medium, beispielsweise Wasser, kann man die Smoluchowski-Annäherung verwenden und die Henryfunktion  $f(\kappa a) = 1,5$  setzen<sup>[49]</sup>.

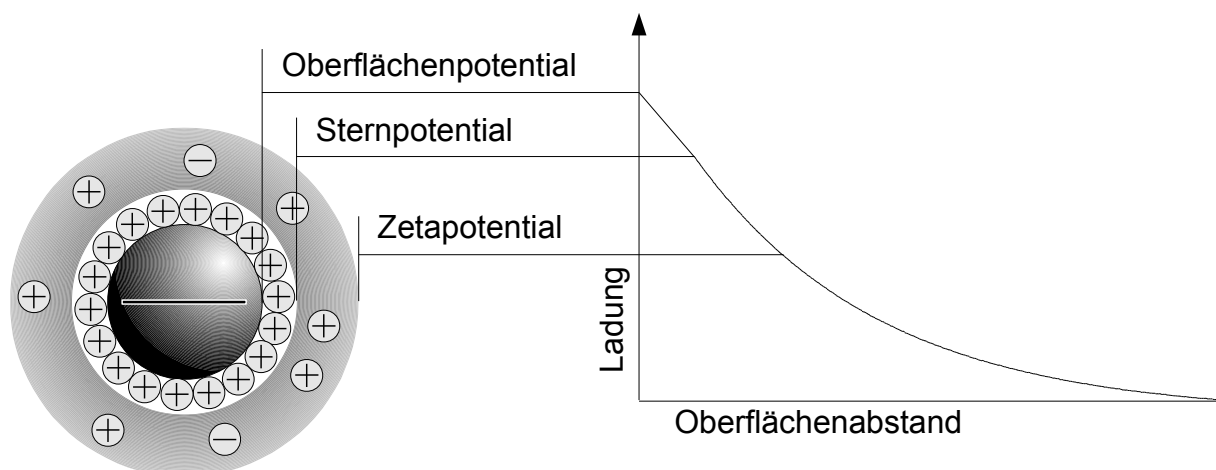


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Zetapotentials

Das Zetapotential kann durch direkte Messung der individuellen Teilchenbewegung bei einer Elektrophorese gemessen werden. Bei bekannter angelegter Spannung und einer messbaren Partikelgeschwindigkeit kann die Gleichung 2.2 zur Zetapotentialberechnung herangezogen werden<sup>[50]</sup>. Ab einem Zetapotential von ca. 30 mV gelten ausschließlich ladungsstabilisierte Dispersionen als hinreichend stabilisiert<sup>[51, 52]</sup>.

### 2.3.5. Stabilität von Nanokapseldispersionen

Für die meisten Anwendungen sind möglichst stabile Dispersionen erforderlich. Häufig sind Emulsionen und Dispersionen thermodynamisch instabil und neigen zur Pha-

sentrennung. Dabei ist die Bestrebung der dispergierten Phase nach einer möglichst geringen Gesamtoberfläche die treibende Kraft dieses Vorganges. Anhand der Betrachtung der Änderung der freien Enthalpie lässt sich dieser Vorgang erläutern<sup>[53, 54]</sup>:

$$dG = \gamma \cdot d\sigma \quad (2.3)$$

mit  $G$  = freie Enthalpie

$\gamma$  = Oberflächenspannung

$\sigma$  = Oberfläche

Die Phasentrennung kann durch die beiden zuvor schon angesprochenen Phänomene der Ostwald-Reifung und der Koaleszenz geschehen. Bei beiden Vorgängen wird die Gesamtoberfläche des Systems verringert ( $d\sigma < 0$ ) und dementsprechend wird auch die freie Enthalpie verringert ( $dG < 0$ ). Die Oberflächenverringerung ist also thermodynamisch begünstigt und läuft freiwillig ab. Um diesem Verhalten entgegenzuwirken gilt es nun die Koagulation und die Ostwald-Reifung zu unterbinden und eine Annäherung der Partikel auf elektrostatischem oder sterischem Weg zu verhindern.

Die Ostwald-Reifung kann nur im Frühstadium der Kapselbildung auftreten. Solange die Polymerhülle nicht vollständig ausgebildet ist, treiben die unterschiedlichen Oberflächenaktivitäten der unterschiedlich großen Öltropfen diesen, manchmal auch als Gibbs-Thomson-Effekt bezeichneten Prozess an. Kleine Tropfen mit kleinen Radien besitzen eine stark gekrümmte Oberfläche und haben eine größere spezifische Grenzfläche als größere Tropfen. Dieses bewirkt ein größeres chemisches Potential und einen höheren Dampfdruck bzw. Löslichkeit der Atome und Moleküle des kleineren Tropfens im Vergleich zum größeren Tropfen. Als Resultat ergibt sich ein Materietransport von kleinen zu größeren Tropfen und ein Anwachsen der großen Tropfen bei einer gleichzeitigen Verringerung der Anzahl der kleinen Tropfen. Das vorhandene Ethanol und das Tensid können dabei als Lösungsvermittler dienen. Sobald sich aus dem Polymer eine durchgehende Barriere geformt hat, wird der Durchtritt des Öls aus dem Kern in die wässrige Phase unterbunden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit, mit der diese Barriere entsteht, hängt dabei von den Alkylresten, der Reaktionstemperatur und dem vorhandenen Polymerisationsstarter ab<sup>[35–38, 55–57]</sup>. Ist die Bildung einer festen Hülle erfolgt, so sind weitere Durchtritte von Öl oder öllösli-

chen Verbindungen so weit erschwert, dass diese mit den Methoden der Pulsed-Field-Gradient-NMR (PFG-NMR) nicht mehr detektierbar sind<sup>[58]</sup>.

Die Koaleszenz, also die Annäherung und irreversible Zusammenlagerung von Partikeln, lässt sich sowohl elektrostatisch als auch sterisch verhindern. Eine elektrostatische Abstoßung wird durch das zuvor besprochene Zetapotential erreicht. Um eine ausreichende Stabilisierung ausschließlich aufgrund des Zetapotentials zu gewährleisten, muss dieses einen Betrag von 30 mV überschreiten<sup>[59]</sup>. Dieses Potential und die daraus resultierende Abstoßung kann jedoch durch eine hohe Ionenkonzentration wirksam verringert werden und eine Agglomeration der Partikel zur Folge haben.

Die sterische Stabilisierung erfolgt unter Zuhilfenahme von oberflächenaktiven Substanzen mit langkettigen hydrophilen und lipophilen Bestandteilen. Häufig werden nichtionische Block-Copolymere mit langkettigen hydrophilen (beispielsweise Polyethylenoxid) und lipophilen (bspw. Polypropylenoxid) Bereichen eingesetzt.

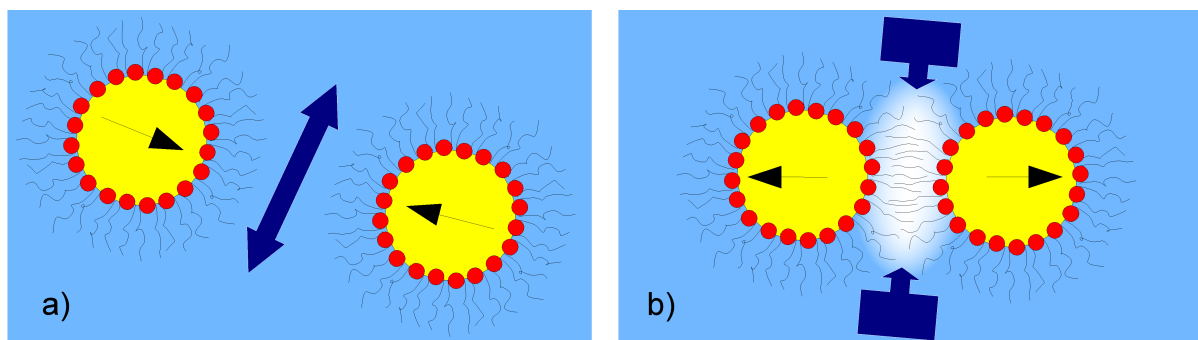


Abbildung 8: Schema der sterischen Stabilisierung von Dispersionen a) Annäherung von zwei Partikeln, b) Abstoßung zweier Partikel

Die Polymerblöcke, welche in die kontinuierliche Phase reichen, liegen bei großem Abstand zwischen zwei Partikeln leicht gestreckt und von Lösemittelmolekülen solvatisiert vor (Abbildung 8a). Bei einer Annäherung der Partikel müssen die Blöcke eine hoch geordnete Konformation einnehmen, um sich im Zwischenraum der beiden Partikel verschränken zu können (Abbildung 8b). Dabei werden auch Lösemittelmoleküle verdrängt. Diese beiden Vorgänge bewirken eine Verringerung der Entropie durch den Ordnungsvorgang. Sie führen ferner zu einem osmotischen Druck, der von den in den Zwischenraum zurückdrängenden Lösemittelmolekülen verursacht wird. Es resultiert eine Kraft, die die beiden Partikel wieder auseinandertreibt.

Einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Stabilität einer kolloidalen Lösung, anziehenden Van-der-Waals-Kräften und abstoßenden elektrostatischen Wechsel-

wirkungen wurde 1941 von *B. Derjaguin* und *L. Landau* formuliert<sup>[60]</sup> und 1948 von *E. Verwey* und *J. Overbeek* erweitert<sup>[61]</sup>. Das schon angesprochene Zetapotential liefert dabei einen Beitrag zur Abstoßung der Teilchen. Wie in Abbildung 9 zu sehen ist, durchläuft die resultierende Energie bei der Annäherung zweier Teilchen ein Maximum. Wenn die abstoßenden Kräfte zu gering sind und das Maximum bei der Verringerung des Abstandes überschritten wird, dann nehmen die anziehenden Kräfte überhand und es kommt zur Agglomeration von Partikeln. Sind hingegen die abstoßenden Kräfte groß genug, so wird das Maximum nicht überschritten und eine zu starke Annäherung der Teilchen wird verhindert. Die Emulsion ist somit thermodynamisch unbeständig aber kinetisch stabil<sup>[54]</sup>.

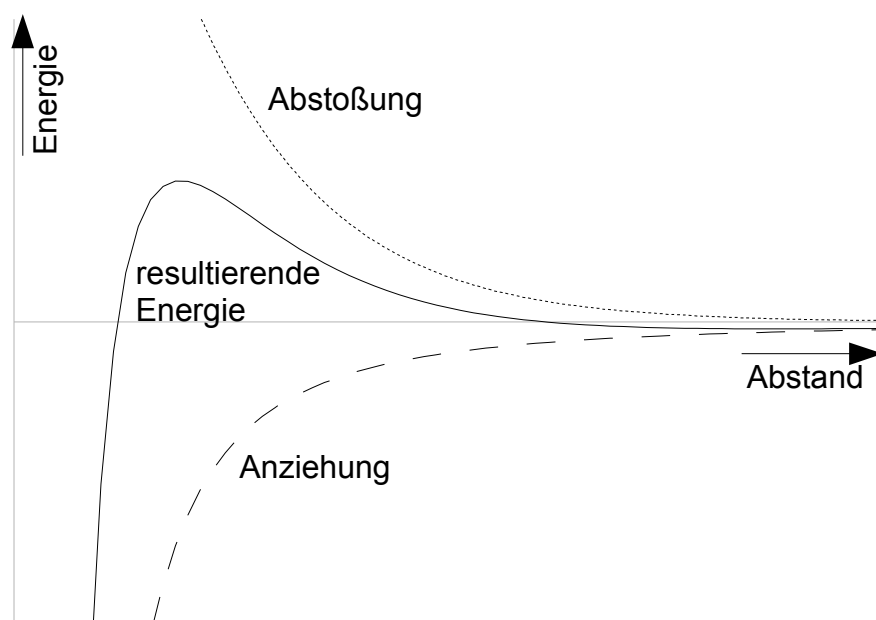


Abbildung 9: Änderung der potentiellen Energie als Funktion des Partikelabstandes<sup>[24, 54]</sup>

Die Energiebarriere kann beispielsweise durch große Scherkräfte oder hohe Temperaturen überwunden werden. Eine Änderung des pH-Wertes kann durch Beeinflussung der sterischen Konformation der oberflächenaktiven Substanz oder des Zetapotentials der Partikel ebenfalls zu einer Verringerung der Barriere führen und somit in einer Zerstörung der Dispersion resultieren.

### 2.3.6. Lagerungsstabilität von PACA-Nanokapseldispersionen

In früheren Arbeiten<sup>[5, 6]</sup> wurde die Lagerungsstabilität der PACA-Nanokapseldispersionen untersucht. Bei 5°C erfolgt keine Veränderung der Kapseln und der Zusammensetzung der Dispersionen innerhalb von 14 Tagen. Eine Freisetzung von Öl, wel-



che indirekt auf eine Zersetzung der Kapseln schließen lässt, wird nicht beobachtet. Eine Aufrahmung, die aufgrund einer Agglomeration der Kapseln auftritt, wird unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht verzeichnet.

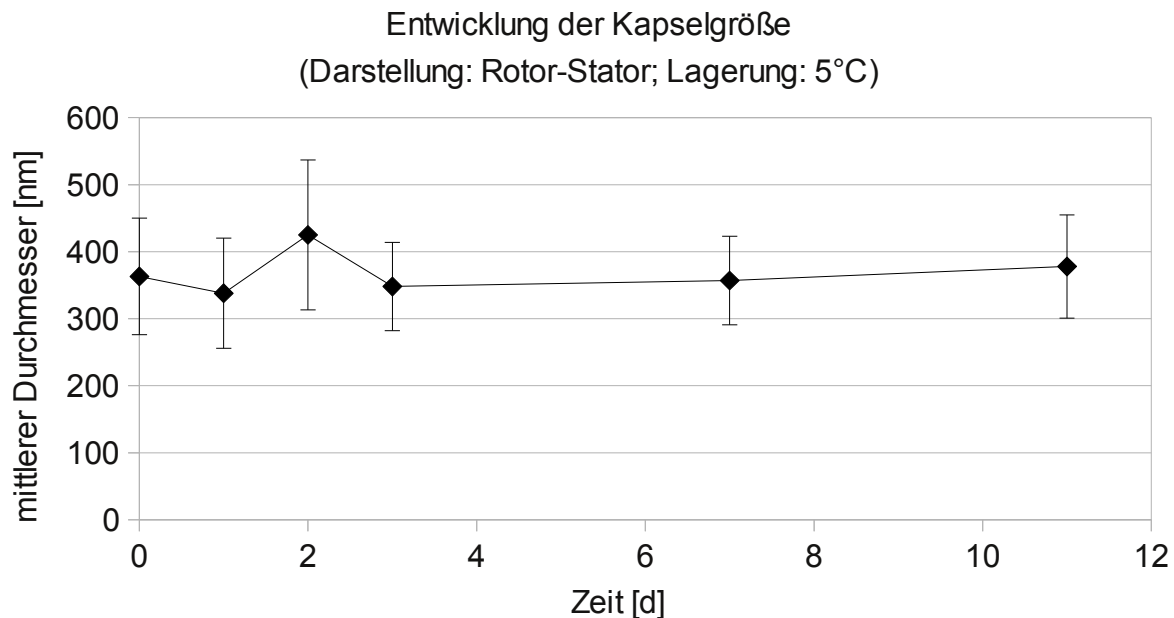


Abbildung 10: Entwicklung der Nanokapselgröße über 11 Tage bei 5°C

Tabelle 2: Beobachtung der Nanokapselgrößen über 11 Tage bei 5°C

Zeit [d]	Mittlerer hydrodyn. Durchmesser [nm]	2 $\sigma$ (Gauß-Fit) [nm]	Anzahl vermessener Partikel
0	363	87	309
1	338	82	237
2	425	112	225
3	348	66	318
7	357	66	214
11	378	77	335

Die Größenverteilung der Partikel bleibt, bis auf einen Ausreißer am Tag 2, nahe bei einem mittleren hydrodynamischen Kapseldurchmesser von 357 nm (+/- 76 nm). Auch zeigt sich keine Tendenz zu einer deutlichen Verringerung der Anzahl der Partikel in der Dispersion und somit auch keinen Hinweis auf eine Agglomeration der Partikel oder eine Aufrahmung.

## 2.4. Videomikroskopisches Particle Tracking

### 2.4.1. Historische Entwicklung der Mikroskopie

Die Entwicklung des Mikroskops reicht fast 400 Jahre zurück. Anfang des 17. Jahrhunderts haben sich *Hans* und *Zacharias Jansen* und *C. J. Drebbel* aus den Niederlanden um die Entwicklung des ersten Mikroskops verdient gemacht<sup>[62]</sup>. Zuvor wurde lediglich mit einer vergrößernden Linse gearbeitet, einer Konstruktion, die wir heute als Lupe bezeichnen. *Jansen* und *Drebbel* entwickelten ein System aus zwei Linsen und erreichten eine Vergrößerung durch Variation der Tubuslänge. Durch Verbesserungen der Linsen in Bezug auf die Glasreinheit und den besseren Schliff, konnte die Bildqualität in den folgenden Jahren stark erhöht werden. Die Mikroskope wurden vielfach bei Beobachtungen in der Biologie genutzt. Im 18. Jahrhundert kam es zu einem zwischenzeitlichen Stillstand in der Weiterentwicklung der mikroskopischen Methoden. Es wurde angenommen, dass die deutlicher auftretenden Farbfehler, bedingt durch die stärker werdenden Vergrößerungen, nicht zu beseitigen seien. Die Entdeckung der Abhängigkeit der Lichtbrechung von den unterschiedlichen Brechungsindizes der verwendeten Medien und die von *L. Euler* erarbeiteten mathematischen Grundlagen<sup>[63–66]</sup> ermöglichten es, achromatische Objektive zu berechnen und später auch zu bauen. Die nun zu erreichenden Vergrößerungen führten zu einer starken wechselseitigen Befruchtung von Biologie und Mikroskopieentwicklung. Neben vielen verschiedenen Verbesserungen bei der Auflösung und der Bildqualität wurden auch mikroskopische Systeme beziehungsweise Erweiterungen für Spezialanwendungen entwickelt. Darunter fällt auch die Dunkelfeldmikroskopie.

### 2.4.2. Dunkelfeldmikroskopie

*J. Tyndall* hat 1882 erkannt, dass ein gerichteter Lichtstrahl durch das Auftreffen auf Hindernisse gestreut wird<sup>[67]</sup>. Als Hindernisse gelten alle Objekte, an denen es zu einer sprunghaften Änderung des Brechungsindex kommt, beispielsweise Phasengrenzen, aber auch Beugung und Reflexion verursachen eine Streuung des Lichtes. Dieser nach ihm benannte Tyndall-Effekt wird bei der Dunkelfeldmikroskopie ausgenutzt, indem der Beleuchtungsstrahlengang schräg bis senkrecht zur Beobachtungsrichtung geführt wird. Der Bildhintergrund erscheint somit unbeleuchtet und nur an Hindernissen gestreutes Licht kann beobachtet werden. Im allgemeinen wird eine

derartige Strahlungsführung mit Hilfe eines 1909 von *H. Siedentopf* konstruierten Kardiodkondensor bewerkstelligt<sup>[68]</sup>. Dabei wird die Probe hohlkegelförmig beleuchtet<sup>[62, 69]</sup>, wie in Abbildung 13 gezeigt.

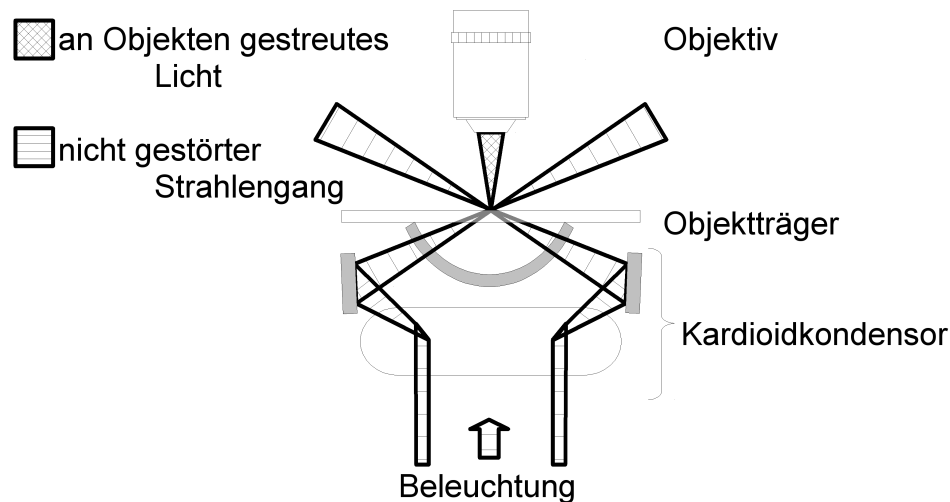


Abbildung 11: Schema des Strahlengangs bei der Verwendung eines Kardiodkondensors

Alle Objekte, die eine Streuung des Lichtes verursachen, werden nun vor einem dunklen Hintergrund wahrgenommen. Dies führt zu einem sehr hohen Kontrast zwischen der Lichtintensität des Hintergrundes und des Objektes, wie die folgende Gleichung verdeutlicht<sup>[70]</sup>:

$$K = \frac{I_{\text{Hintergrund}} - I_{\text{Objekt}}}{I_{\text{Hintergrund}} + I_{\text{Objekt}}} \quad (2.4)$$

mit:  $K$  = Kontrast

$I$  = Intensität

Wenn die Intensität des Hintergrundes gegen 0 strebt, läuft der Kontrast gegen -1. Dies kennzeichnet einen optimalen Kontrast und bedeutet, dass die Wahrnehmbarkeit nur von der Intensität des vom Objekt ausgehenden Lichtes bestimmt wird. Die Lichtintensität bei der Verwendung eines Kardiodkondensors und einer 250 W Halogenlampe ist ausreichend, um Nanokapseln bis zu einer Größe von 200 nm Durchmesser sicher zu detektieren.

Die Bildentstehung ist laut *G. B. Airy* von der konstruktiven Interferenz mindestens zweier Beugungsmaxia abhängig<sup>[71]</sup>. Der Öffnungswinkel des Objektivs muss deshalb

ausreichend groß sein, um wenigstens diese zwei Maxima einfallen zu lassen. Dabei gilt auch, je mehr Maxima in der Bildebene interferieren können, desto besser ist das Auflösungsvermögen.

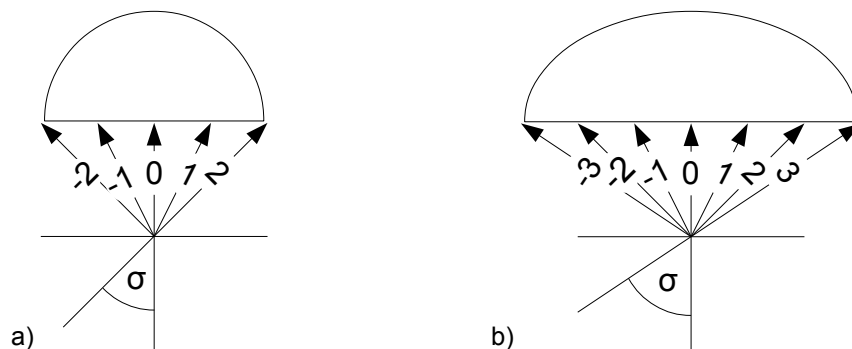


Abbildung 12: Öffnungswinkel ( $2\sigma$ ) eines Objektivs mit  $n$  Beugungsmaxima

Die bei gerader Beleuchtung auftretende Lichtintensität ist das Quadrat der Gesamtamplitude der mit gleicher Phase schwingenden Elementarwellen. Somit erhält man bei Objekten mit geringem Abstand unterhalb des Auflösungsvermögens ein Intensitätsmaximum zwischen den beiden Punkten. Sie können nicht mehr unterschieden werden.

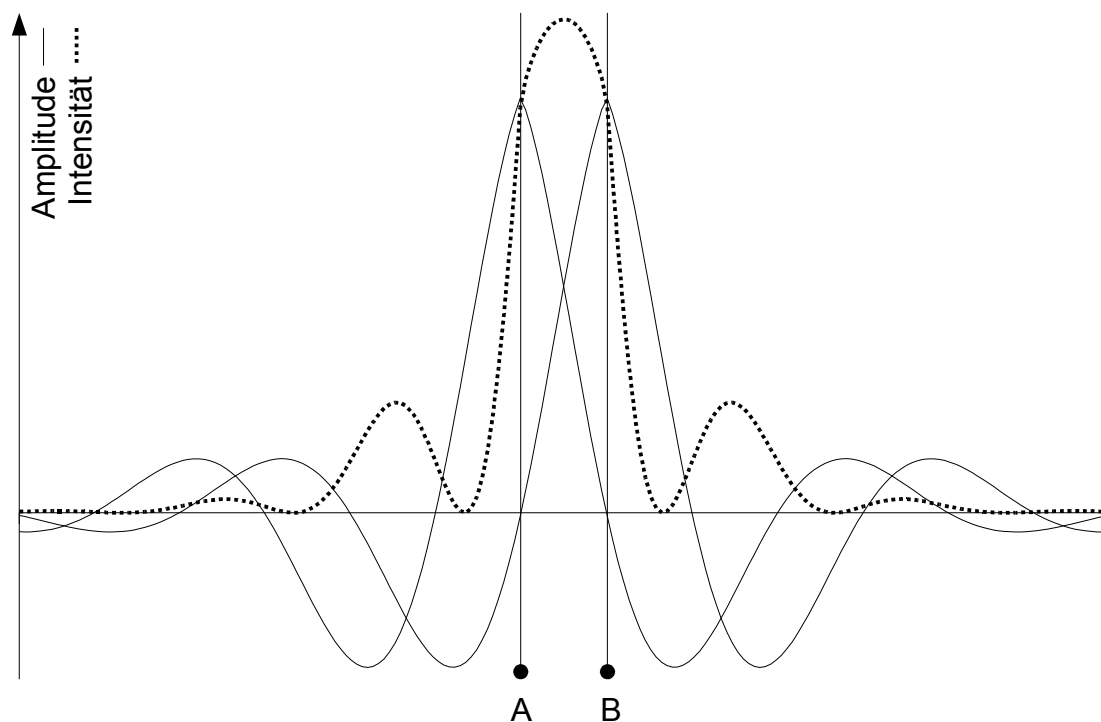


Abbildung 13: Amplituden der Elementarwellen der Objekte A und B und daraus entstehende Lichtintensität bei gerader Beleuchtung

Das Auflösungsvermögen ist aber auch von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes und der numerischen Apertur abhängig, wie Gleichung 2.4 zeigt:

$$d = \frac{\lambda}{A_{\text{Objektiv}} + A_{\text{Lichtquelle}}} \quad (2.5)$$

mit:  $d$  = auflösbarer Abstand zweier Objekte

$\lambda$  = Wellenlänge des Lichtes

$A$  = numerische Apertur des Objektivs bzw. des Kondensors

Dabei ist die von *E. Abbe* eingeführte numerische Apertur<sup>[72–75]</sup> wiederum durch die Brechzahl des umgebenden Mediums und dem Sinus des halben Öffnungswinkels des Objektivs definiert<sup>[76]</sup>.

$$A = n \cdot \sin \sigma \quad (2.6)$$

mit:  $n$  = Brechzahl des umgebenden Mediums

$\sigma$  = halber Öffnungswinkel des Objektivs

Genau genommen gilt Gleichung 2.4 nur für senkrecht zur Objektebene einfallende Lichtwellen. Bei der Dunkelfeldmikroskopie wird jedoch mit einem Winkel  $0 < \alpha < 90^\circ$  beleuchtet, so dass bei den von den Nichtselbstleuchtern ausgehenden Lichtwellen von einem Gangunterschied nach

$$\Delta\lambda = d \cdot \sin \alpha \quad (2.7)$$

mit:  $\Delta\lambda$  = Gangunterschied der Lichtwellen

$d$  = Abstand der Punkte A und B

$\alpha$  = Einfallswinkel der Lichtquelle

ausgegangen werden muss<sup>[3]</sup>.

Der Gangunterschied  $\Delta\lambda$  bewirkt, dass die Lichtwellen von unterschiedlichen Objekten phasenverschoben in der Bildebene auftreten.

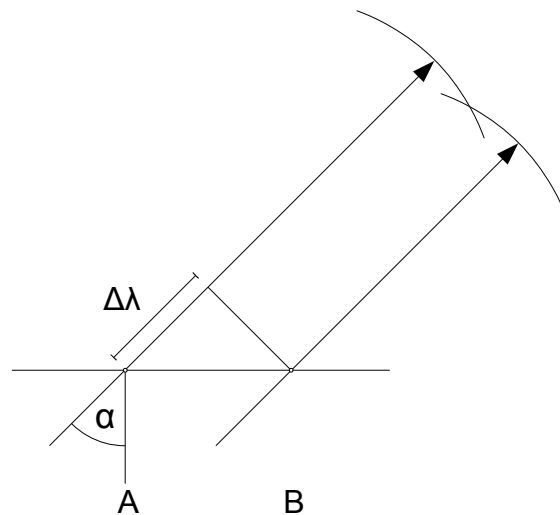


Abbildung 14: Gangunterschied  $\Delta\lambda$  der Lichtwellen durch schräge Beleuchtung

Diese Phasenverschiebung ist ausschlaggebend dafür, dass ein erhöhtes Auflösungsvermögen gegenüber der geraden Beleuchtung erreicht werden kann. Der Gangunterschied, der bei schräger Beleuchtung benachbarter Objekte eintritt, ruft nach Interferenz in der Bildebene zwei deutlich getrennte Helligkeitsmaxima hervor. Dies geschieht unter der Voraussetzung einer geeigneten Anordnung von Lichtquelle und Objektiv. Durch das auftretende Intensitätsminimum zwischen den beiden Objekten wird der Kontrast stark erhöht, die beiden Objekte können im Gegensatz zur geraden Beleuchtung (vergl. Abbildung 15) noch getrennt wahrgenommen werden. Für die Vermessung der Teilchenbewegung kann auf diese Weise das Auflösungsvermögen gesteigert werden.

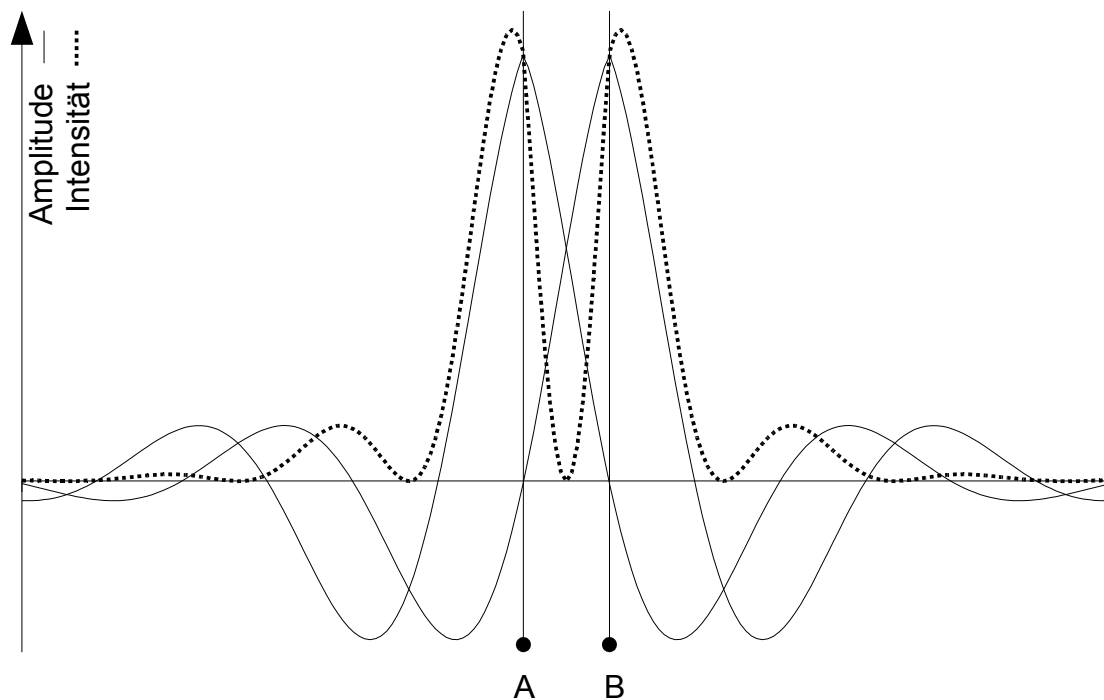


Abbildung 15: Amplituden der Elementarwellen der Objekte A und B und daraus entstehende Lichtintensität bei schräger Beleuchtung

### 2.4.3. Diffusion

Die Diffusion beruht auf der thermischen Eigenbewegung von Teilchen in einem Medium<sup>[53, 54]</sup>. In Flüssigkeiten unterscheidet man hauptsächlich zwischen Transport- und Selbstdiffusion. Die Transportdiffusion findet aufgrund von Konzentrationsunterschieden statt und wird durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben (Gleichung 2.9). Der Teilchenfluss ist dabei proportional zum Konzentrationsgradienten der beobachteten Teilchen.

Falls kein Konzentrationsgradient vorliegt, findet dennoch Diffusion in der homogenen Phase statt. Dabei finden die Teilchenbewegungen aufgrund von lokalen Energieschwankungen statt, die zu zufälligen Bewegungen der Teilchen führen. Diese zufälligen Bewegungen werden auch als „Brownsche Bewegung“ bezeichnet. Sie sind unter mikroskopischer Beobachtung deutlich zu erkennen und können zur Bestimmung von Partikelgrößen verwendet werden.

### 2.4.4. Brownsche Bewegung

Das Phänomen der Bewegung im molekularen Bereich wird nach ihrem Entdecker *R. Brown* „Brownsche Bewegung“ genannt<sup>[77]</sup>. *R. Brown* konnte die zufälligen Bewe-

gung von Sporen und anderen kleinen Partikeln unter dem Mikroskop beobachten, aber noch nicht erklären. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts erarbeiteten *A. Einstein*<sup>[78, 79]</sup> und *M. von Smoluchowski*<sup>[80]</sup> unabhängig voneinander die theoretischen Grundlagen dieser Bewegung. *A. Einstein* entwickelte aus der Erkenntnis, dass Wärme die Grundlage dieser Bewegung ist, die molekularkinetische Theorie der Wärme. Er stellte eine Gleichung auf, die die Abhängigkeit der Teilchenbewegung von der Temperatur, der Viskosität und ihrem hydrodynamischen Radius aufzeigt:

$$R_H = \frac{R \cdot T \cdot \Delta}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot N_A \cdot \overline{S^2}} \quad (2.8)$$

mit:  $R_H$  = hydrodynamischer Teilchenradius

$R$  = allgemeine Gaskonstante

$T$  = Temperatur

$\Delta$  = Diffusionszeit der beobachteten Bewegungen

$\eta$  = Viskosität des Mediums

$N_A$  = Avogadrokonstante

$S$  = räumliche Verschiebung der Teilchen

$\overline{S^2}$  = Mittelwert der Quadrate der Einzelverschiebungen  $S$

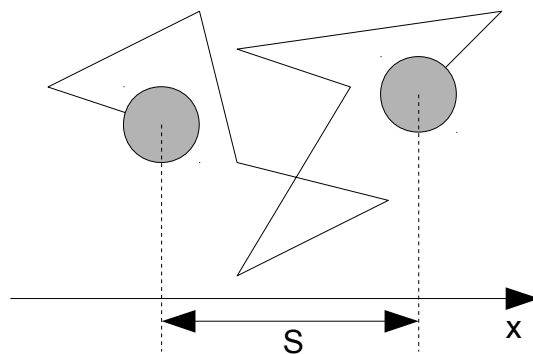


Abbildung 16: räumliche Verschiebung eines Teilchens entlang einer Achse

Da eine Gleichverteilung der Teilchenbewegung in alle drei orthogonalen Raumrichtungen vorherrscht reicht es aus, die Verschiebung entlang einer der drei Achsen zu vermessen. Die Teilchenverschiebung  $S$  wird parallel zu einer willkürlichen Achse gemessen, die in der Ebene einer zweidimensionalen Projektion der Teilchenbewegung liegt.



Das erste Ficksche Diffusionsgesetz<sup>[81, 82]</sup>, *Einsteins* Überlegungen zur Darstellung des Diffusionskoeffizienten  $D$  und das Stokessche Gesetz der laminaren Strömung um eine Kugel<sup>[83]</sup> sind grundlegend für die Gleichung 2.8.

Durch das erste Ficksche Gesetz erhält man eine Verknüpfung des Diffusionskoeffizienten mit einer messbaren Teilchenmenge, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit transportiert wird<sup>[54]</sup>:

$$J = \frac{dN}{A \cdot dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \Leftrightarrow \frac{dN}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.9)$$

mit :  $J$  = Diffusionsstromdichte

$\frac{dN}{dt}$  = transportierte Teilchenmenge pro Zeiteinheit

$A$  = Fläche

$D$  = Diffusionskoeffizient

$\frac{dc}{dx}$  = Konzentrationsgradient senkrecht zu  $A$

Die Verknüpfung der Teilchenmenge pro Zeiteinheit mit der treibenden Kraft  $F_{\text{Teilchen}}$  geschieht aufgrund Einsteins Überlegungen folgendermaßen:

$$\frac{dN}{dt} = v \cdot c \cdot A \quad (2.10)$$

mit:

$$v = \frac{F_{\text{Teilchen}}}{\Re} \quad \text{und} \quad F_{\text{Teilchen}} = -\frac{R \cdot T}{c \cdot N_A} \frac{dc}{dx} \quad (2.11) + (2.12)$$

mit:  $v$  = Geschwindigkeit der Teilchen

$c$  = Volumeneinheit

$F_{\text{Teilchen}}$  = treibende Kraft der Teilchenbewegung

$\Re$  = Widerstand gegen  $F_{\text{Teilchen}}$

Daraus erhält man den Ausdruck

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{R \cdot T}{c \cdot N_A} \frac{dc}{dx} \frac{c \cdot A}{\mathfrak{R}} , \quad (2.13)$$

in den nun die Gleichung des ersten Fickschen Gesetzes (Gleichung 2.9) eingesetzt werden kann. Zusammen mit dem Stokesschen Gesetz des Reibungswiderstandes  $\mathfrak{R}$  einer bewegten Kugel

$$\mathfrak{R} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_H \quad (2.14)$$

erhält man die sogenannte Stokes-Einstein-Gleichung:

$$D = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_H} \quad (2.15)$$

Aufgrund weiterer Überlegungen von *Einstein* und *Smoluchowski* zur Verknüpfung der Teilchenverschiebung  $S$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  entstand die Gleichung:

$$D = \frac{S^2}{2 \cdot \Delta} \quad (2.16)$$

Wird Gleichung 2.16 in Gleichung 2.15 eingesetzt und nach  $R_H$  umgeformt, so wird eine Formel entwickelt, die die Möglichkeit bietet, den hydrodynamischen Teilchenradius anhand der Verschiebung bei definierter Temperatur und Beobachtungszeit zu bestimmen.

Diese Gleichung 2.8 gilt jedoch nur für unbegrenzte Medien. Das bedeutet, dass eine Korrektur eingearbeitet werden muss, die die physikalischen Begrenzungen der Probe mathematisch beschreibt. Diese Korrektur, basierend auf dem scheinbaren Anstieg der Viskosität in der Nähe der begrenzenden Wände, wurde von *I. Nordlund* aufgestellt<sup>[84]</sup>:

$$\left(\frac{\eta}{T}\right)_{\text{begrenztes Medium}} = \frac{\left(\frac{\eta}{T}\right)_{\text{unendliches Medium}}}{x} \quad (2.17)$$

mit:  $\eta$  = Viskosität

$T$  = Temperatur

$$x = \text{Korrekturwert} = 1 - \frac{9r(16a+9r)}{16(a-2r)(8a+9r)} \cdot \ln \frac{16a-7r}{25r} \quad (2.18)$$

$r$  = Teilchenradius

$a$  = Abstand zwischen Objektträger und Glasoberfläche

Der so ermittelte Korrekturwert für die Viskosität wird wiederum in die Gleichung 2.8 eingesetzt und durch diesen iterativen Ansatz erhält man nach einigen Rechenschritten in guter Näherung den tatsächlichen hydrodynamischen Radius des untersuchten Partikel.

#### 2.4.5. Particle Tracking mit belichteten Photoplatten

Die ursprüngliche Anwendung der Beobachtung und Vermessung der Bewegung von dispergierten Partikeln war die genauere Bestimmung der Avogadroschen Zahl  $N_A$ <sup>[84]</sup>. Die Gleichung 2.15 kann sehr einfach nach  $N_A$  umgestellt werden und somit zur Berechnung herangezogen werden. *Nordlund* wollte 1914 nachweisen, dass man mit genügend Sorgfalt und experimentellem Geschick  $N_A$  sehr genau aus der Bewegung von kleinen dispergierten Partikeln bestimmen kann.

Er entwarf einen Versuchsaufbau, bei dem sehr kleine Quecksilbertropfen durch eine wassergefüllte Quarzglaskammer fallen. Die Tropfenradien werden zuvor durch die Stokessche Gleichung zur Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit sphärischer Körper bestimmt<sup>[85]</sup>. Die Bewegungen der Tropfen werden von einem mit einem Mikroskop gekoppelten automatischen Kamerasystem auf einer Aufnahmeplatte festgehalten. Die Positionsänderungen der einzelnen Tropfen werden anschließend auf den entwickelten Photoplatten nachvollzogen und die räumliche Verschiebung  $S$  wird pro Tropfen und Schritt bestimmt.

Es werden dann die Werte in erster Näherung ausgerechnet und anhand der zuvor schon beschriebenen Korrekturen (Gleichung 2.17) iterativ verbessert.

Um nun den umgekehrten Weg zu gehen, also die Partikelgröße aus der Brown-schen Bewegung zu bestimmen, müssen die Partikel über möglichst viele Schritte verfolgt werden. Die von *Nordlund* verwendeten 120 Einzelbilder mit 119 Schritten reichen aus, um den Radius des Partikels hinreichend genau zu bestimmen<sup>[10]</sup>. Um eine Aussage über die Größenverteilung eines Partikelensembles und somit eine Näherung der Partikelverteilung in einer Dispersion treffen zu können, sind Einzelmessungen sehr vieler Partikel nötig. Diese Menge an Berechnungen waren zu damaliger Zeit nicht in einem akzeptablen Zeitraum durchzuführen und zudem ist diese Methode präparativ sehr aufwändig.

#### 2.4.6. Computergestütztes Particle Tracking

Mit dem Aufkommen und der Verbreitung von elektronischen Rechnern und später auch Computern, rücken rechenintensive Analysemethoden wieder in den Fokus des Interesses. Die enorme Leistungssteigerung der Personal Computer, vorausgesagt von *G. C. Moore* im „Mooreschen Gesetz“<sup>[86]</sup>, ermöglicht heutzutage etwa 6 Milliarden Fließkommaoperationen pro Sekunde (am Beispiel eines Pentium-4, 3,0 GHz).

Zudem wurden Kamerasysteme erfunden, die die Bilder von einer lichtempfindlichen Schicht abnehmen, diese direkt in elektronische Signale umwandeln und als digitale Daten an den Computer weiterreichen.

Wie zuvor schon festgestellt, wurden auch auf dem Gebiet der Mikroskopie Fortschritte erreicht, beispielsweise 1938 die Konstruktion von Planachromaten und Planapochromaten von *H. Boegehold*<sup>[87]</sup> und die damit einhergehende Verbesserung des mikroskopischen Bildes.

Mit diesen neuen Möglichkeiten werden seit den 1990er Jahren videomikroskopische Untersuchungen an kolloidalen Systemen durchgeführt. Es werden Partikelinteraktionen<sup>[88]</sup> und Diffusionskoeffizienten bestimmt<sup>[89]</sup>, Einzelpartikelverfolgungen durchgeführt und die Partikelaggregation<sup>[90]</sup> untersucht und auch Tropfen- und Partikelgrößen ermittelt.

Aus diesen Ansätzen hat *M. Wohlgemuth* eine durchgehende, halbautomatische Analysemethode zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen entwickelt<sup>[3, 4]</sup>. Die Partikelbewegungen werden von einer auf einem Mikroskop montierten CCD-Kamera aufgenommen. Die Bilddaten werden im Halbzeilenverfahren an eine Framegrab-

berkarte gesendet. Die Bildbearbeitung und die Erkennung der Partikelmittelpunkte erfolgt mithilfe der auf die Framegrabberkarte angepassten Bildbearbeitungssoftware Piccolor. Die Verfolgung der Partikel über mehrere Schritte, das sogenannte „particle tracking“, wird über eine Tabellenkalkulationssoftware realisiert. Dort werden auch die Partikelradien berechnet und zu Histogrammen zusammengestellt. Im letzten Schritt werden mithilfe einer Datenauswertesoftware eine Gauß-Verteilungsfunktion an die Daten angefitet und somit der Mittelwert und die Standardabweichung der Größenverteilung bestimmt.

Die ursprüngliche Version dieser „Dynamic Nanosizing Microscopy“ (DNM) genannten Analysemethode benötigte etwa eine Stunde für die Datenakquise und näherungsweise fünf Stunden für eine komplette Auswertung. Eine Auswertung umfasst dabei zwischen 200 und 400 Partikel. Aufgrund der Begrenzung des freien Speichers der Framegrabberkarte mit 12,5 MB sind die Bildgröße und die Bildanzahl pro Aufnahmesequenz begrenzt. Die Bilddaten liegen als Grauwerte vor (256 Helligkeitsstufen, 1 Byte pro Pixel), so dass die aufgenommenen 240x240 Pixel großen Bilder 57,6 kB Speicherplatz benötigen und somit maximal 218 Bilder dieser Größe pro Sequenz im internen Speicher der Karte abgelegt werden können. Die Bilddaten werden anschließend auf der Festplatte des Computers gespeichert. Nachdem alle 30 Sequenzen aufgezeichnet worden sind, werden die Daten sequenzweise in den internen Speicher der Karte zurückgeschrieben. Es folgt eine Bildrestauration und die bearbeiteten Bilddaten werden wiederum auf die Festplatte zurückgeschrieben. Nach dem erneuten Einlesen der bearbeiteten Bilddaten erfolgt eine Bestimmung der Partikelmittelpunkte als einziges Partikelerkennungsmerkmal. Diese Mittelpunktdaten werden als, zum jeweiligen Bildausschnitt relative, x- und y-Koordinaten in eine Tabellendatei geschrieben. Diese Tabellendatei wird mit einem Tabellenkalkulationsprogramm eingelesen und die Koordinatendaten jeder Sequenz zu Spuren zusammengefasst. Diese Spuren werden dann durch die Gleichung 2.8 zu Partikelradien umgerechnet und zu Größenhistogrammen zusammengestellt. Abschließend wird aus diesem Größenhistogramm ein mittlerer Partikelradius und eine Standardabweichung für die vermessene Probe berechnet.

Wie zu erkennen ist, sind mehrere Engpässe in diesem Messaufbau vorhanden. Eine erste Überarbeitung des Bildrestaurationsscriptes führte zu einer Beschleunigung der Auswertung, so dass nur noch zwei Stunden pro Analyse benötigt werden. Dabei

werden die wiederholten Schreib- und Lesevorgänge der Bilddaten umgangen und nur die finale Partikelkoordinatendatei auf die Festplatte geschrieben. Die zu lesende Datenmenge ist um 50% verringert, die zu schreibende Datenmenge um 100%. *J. Linders*<sup>[10]</sup> hat Verbesserungen der Datenakquise eingebracht, sowie Optimierungen in der Auswertung mithilfe der Tabellenkalkulationssoftware und in der Benutzerschnittstelle („graphical user interface“, GUI) eingebracht. Er hat unter anderem einen größeren Bildausschnitt gewählt (472x472 Pixel statt 240x240 Pixel), um mehr Partikel pro Messsequenz verfolgen zu können und um die Datenakquise zu beschleunigen. Es zeigt sich, dass die dadurch erzwungene Verringerung der Sequenzlänge (die Anzahl der Bilder einer Sequenz) von 218 auf 55 Bilder und eine Verringerung der Mindestschritte zur erfolgreichen Partikelverfolgung von 50 auf 20 Schritte keine große Auswirkung auf den mittleren Radius und die Standardabweichung einer Messung haben. Außerdem hat *Linders* das Speichermanagement der Auswertung und die Darstellung im GUI optimiert.

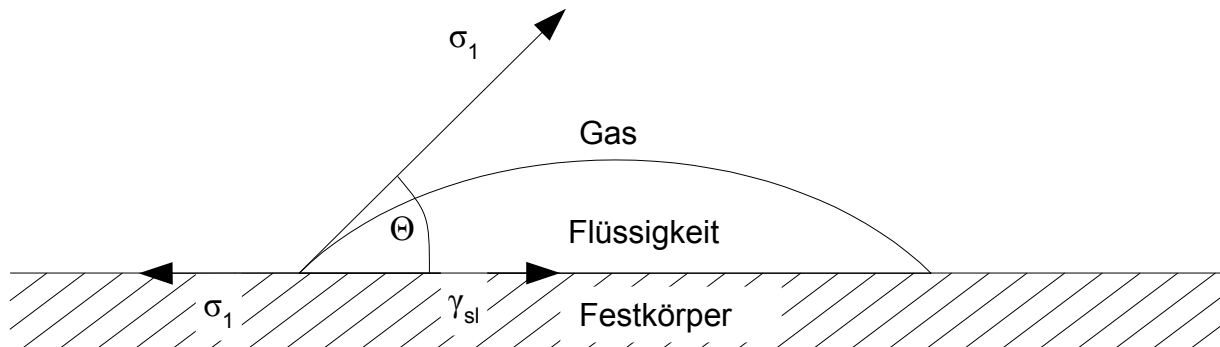
Die Möglichkeiten zu weiteren Optimierungen am bestehenden Messaufbau sind somit ausgeschöpft, da weder die vorhandene Hardware noch die hier verwendete Software weiter beschleunigt bzw. optimiert werden können.

Als einzige Möglichkeit das Messsystem weiter zu verbessern verbleibt, das System komplett neu aufzubauen. Dabei ist neben einer Verbesserung und Beschleunigung der Auswertung auch die Zukunftsfähigkeit eine wichtige Grundvoraussetzung. Im Kapitel 5 „Particle Tracking“ wird genauer auf die Überlegungen zu dieser Erneuerung eingegangen.

#### 2.4.7. Verwendung hydrophober Glasoberflächen

Um die Beeinflussung der Brownschen Partikelbewegung durch die Interaktion mit den Glasoberflächen zu minimieren werden speziell beschichtete Objektträger und Deckgläser verwendet. Sie werden mit hydrophoben Oberflächen versehen, um die Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Glasoberfläche zu verringern. Dadurch werden auch die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den beiden Glasoberflächen minimiert<sup>[90]</sup>.

Diese hydrophobe Wirkung wird durch die Ausprägung des Randwinkels  $\Theta$  der Phasengrenzfläche Festkörper/Flüssigkeit/Gas angezeigt.

Abbildung 17: Phasengrenze Festkörper/Flüssigkeit/Gas<sup>[126]</sup>

Der Randwinkel kann nach Young<sup>[91]</sup> durch die im Gleichgewicht vorliegenden Oberflächenspannungen beschrieben werden.

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_s - \gamma_{sl}}{\sigma_l} \quad (2.19)$$

mit :  $\Theta$  = Randwinkel

$\sigma_s$  = Festkörperoberflächenspannung

$\gamma_{sl}$  = Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit

$\sigma_l$  = Flüssigkeitsoberflächenspannung

Ist  $\Theta < 90^\circ$ , so benetzt die Flüssigkeit die Festkörperoberfläche. Wenn  $\Theta > 90^\circ$  beträgt, so ist die Festkörperoberfläche nicht benetzbar. Um dennoch dünne Flüssigkeitsfilme zu erhalten, wird der Tropfen zwischen zwei hydrophobisierte Oberflächen gebracht.

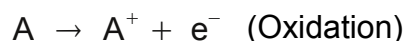
Die noch verbleibenden Wechselwirkungen zwischen den Glasoberflächen und den Partikeln werden über einen Korrelationsfaktor in die Gleichung zur Teilchengrößenberechnung (Gleichung 2.8) eingebracht, der durch Vermessungen von Partikelstandarddispersionen mit verschiedenen Größen bestimmt wird.

## 2.5. Galvanik

### 2.5.1. Grundlagen der Galvanik

L. *Galvani* hat 1780 die Metalle Eisen und Kupfer sowohl metallisch, also elektrisch leitend, als auch durch einen Elektrolyten verbunden<sup>[92]</sup>. Als Anzeiger für den Fluss von elektrischem Strom verwendete er einen Froschschenkel. Sobald der Stromkreis geschlossen war, schlug dieser Anzeiger aus. *Galvani* hat somit die Grundlage für die Elektrochemie im allgemeinen und die zu seinen Ehren benannte Galvanik im besonderen gelegt<sup>[93, 94]</sup>.

Die Galvanik beschäftigt sich mit der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie und umgekehrt. Dazu werden eine Oxidationsreaktion und eine Reduktionsreaktion räumlich getrennt. Der Kontakt der beiden Halbzellen erfolgt durch einen elektrischen Leiter und durch einen Elektrolyten. Ohne äußere Beeinflussung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Halbreaktionen ein.



Das bekannteste Beispiel in der Galvanik ist das Daniell-Element<sup>[95, 96]</sup>. Dabei werden ein Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung und ein Zinkstab in eine Zinksulfatlösung getaucht. Die Metalle werden mit einem elektrischen Leiter verbunden und die Elektrolytlösungen durch eine Salzbrücke. Sobald der Stromkreis geschlossen ist, fließt ein Strom. Das Normalpotential des Redoxpaares Zn/Zn<sup>2+</sup> liegt bei -0,76V, das von Cu/Cu<sup>2+</sup> bei +0,34V<sup>[97]</sup>. Zink ist unter Normalbedingungen leichter oxidierbar als Kupfer. Aufgrund der unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale finden nun die freiwillig ablaufenden Reaktionen  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$  und  $Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$  statt. Das Potential von 1,1V zwischen den beiden Elektroden und den bei dieser Reaktion fließenden Strom kann man messen.



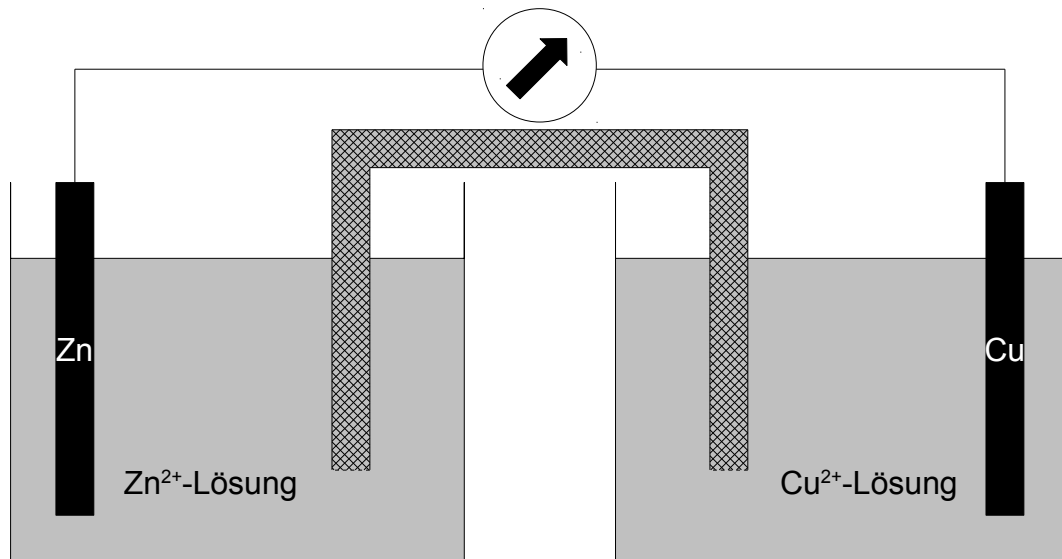


Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Daniell-Elementes

Den fließenden Strom kann man in Einheiten von mol Elektronen pro Sekunde erfassen. Anhand der Ladungsmenge hat man somit ein Maß für die Stoffmengen, die bei der elektrochemischen Reaktion umgesetzt wurden<sup>[98]</sup>.

Die Korrelation von Ladung und Stoffmenge erfolgt durch die Faraday-Konstante:

$$F = \frac{Q}{n} = N_A * e \quad (2.20)$$

mit:  $F$  = Faraday-Konstante =  $96485,3365 \text{ C mol}^{-1}$

$Q$  = elektrische Ladung

$n$  = Stoffmenge

$N_A$  = Avogadrozahl =  $6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$e$  = Elementarladung

Die Beobachtungen am Daniell-Element führen zu der Idee, diese freiwillig ablaufenden Reaktionen durch eine Umkehrung des Stromflusses in die andere Richtung ablaufen zu lassen. Durch das Anlegen eines ausreichend hohen Potentials an die Zinkelektrode werden die im Zinkelektrolyten gelösten Zinkkationen reduziert und metallisch an der Elektrode abgeschieden. Gleichzeitig wird Kupfer oxidiert und geht als Kupferkation in Lösung.

Aus diesem Ansatz wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um Materialien zu beschichten. Die Entkopplung der chemischen Halbreaktionen und die direkte Beeinflussung der Reaktionsrichtung ermöglicht Beschichtungen und Reaktionen, die mit rein freiwillig ablaufenden chemischen Reaktionen nicht durchzuführen wären.

Im großen Maßstab durchgeführte galvanische Beschichtungen sind der Korrosionsschutz von Stahl durch elektrolytisch abgeschiedenes Zink und die Vernickelung von unedlen Metallen.

### 2.5.2. Galvanik mit Partikeln

Die galvanisch abgeschiedenen Schichten haben eine homogene Struktur und Eigenschaften, die stark vom verwendeten Metall und den Prozessparametern vorgegeben sind. Werden jedoch Partikel zusammen mit dem Metall abgeschieden, so erhält man Kompositmaterialien, die mehrere Eigenschaften kombinieren können. Das Metall stellt die gewünschte Basisfunktionalität zur Verfügung, das eingebettete Material kann bestimmte Funktionen des Basismaterials verstärken oder sogar zusätzliche Eigenschaften einbringen.

Zumeist werden eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit<sup>[99]</sup>, der Korrosionsresistenz<sup>[100]</sup>, eine optimierte chemische oder biologische Kompatibilität oder eine Selbstschmierung angestrebt. Die Selbstschmierung kann durch die Einbringung von hochfluorierten Polymerpartikeln, beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE)<sup>[101, 102]</sup> oder Molybdändisulfidpartikeln ( $\text{MoS}_2$ )<sup>[100, 103]</sup>, aber auch durch eingekapselte Öltropfen realisiert werden.

Diese Partikel-Metall-Kompositschichten werden häufig stromlos („chemisch“) abgeschieden. Dazu wird eine für das Metall spezifische Reduktionsreaktion an der zu beschichtenden Oberfläche ausgelöst. Diese Methodik ist auf jeden Anwendungsfall individuell anzupassen und somit sehr aufwändig zu handhaben. Die Abscheidegeschwindigkeiten sind zumeist geringer als bei elektrolytischen Abscheidungen, die Verteilung der Partikel in der Schicht jedoch sehr homogen.

Die elektrolytische Abscheidung ist zumeist einfacher zu handhaben und es können zudem höhere Abscheidegeschwindigkeiten erreicht werden.

Die meisten bisher verwendeten Kompositschichtmaterialien bestehen aus zwei oder mehreren festen Phasen. Es wurden schon Versuche mit flüssigkeitsgefüllten Mikro-

kapseln durchgeführt<sup>[104–107]</sup>, aber noch keine großtechnische Anwendung realisiert. Die bisher verwendeten Kapseln besitzen eine mittlere Größe von 3-10  $\mu\text{m}$  und sind somit für mehr als 10  $\mu\text{m}$  dicke Schichten geeignet. Durch die Verwendung von Nanokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 200-300 nm ist es möglich geschlossene Metallkompositschichten mit einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  zu realisieren. Zudem ist durch die Verwendung von verschiedenen Ölen oder Zusätzen eine einfache Variation oder auch Kombination von Eigenschaften möglich.

In dieser Arbeit wird das Dispersionsvernicken als Modellmethode für die Darstellung von Metallkompositschichten verwendet. Als zu realisierende Eigenschaft wird die Selbstschmierung angestrebt. Als Schmiermittel soll freigesetztes Öl aus ehemals eingebetteten, chemisch oder mechanisch geöffneten Kapseln zur Anwendung gebracht werden.

## 3. Methoden

### 3.1. Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential-Messungen

Bei der Partikelgrößenbestimmung durch die Dynamische Lichtstreuung (DLS) wird die Rayleigh-Streuung an dispergierten Partikeln vermessen. Die Fluktuationen in den Interferenzmustern, die bei der Verwendung von monochromatischem Laserlicht entstehen, werden durch die Brownsche Bewegung der Partikel erzeugt (Laser-Doppler-Effekt).

Die Geschwindigkeit der Partikel kann aus der Bestimmung der zeitlichen Abhängigkeit der Fluktuationen ermittelt werden. Der daraus abgeleitete Diffusionskoeffizient kann in die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 2.15) eingesetzt werden und der mittlere Radius der Partikel in der Dispersion berechnet werden.

Um das Zetapotential dieser Partikel zu bestimmen wird ein elektrisches Feld an die Dispersion angelegt. Die Partikel bewegen sich entsprechend ihres Oberflächenpotentials in dem elektrischen Feld und diese Bewegung kann ebenfalls durch die dynamische Lichtstreuung detektiert werden. Durch Einsetzen der elektrophoretischen Mobilität in die Gleichung 2.2 wird das Zetapotential berechnet.

In beiden Methoden wird ein Mittelwert und eine Standardabweichung der Partikelgröße und des Zetapotentials des gesamten Ensembles bestimmt. Individuelle Messungen pro Partikel sind nicht möglich.

### 3.2. Rasterkraftmikroskopie

Durch ein Rasterkraftmikroskop (engl.: „atomic force microscope“, AFM) werden Kräfte zwischen der Cantileverspitze und der zu untersuchenden Oberfläche gemessen. Durch ein zeilenweises Abrastern der Oberfläche kann die Verteilung dieser Kräfte über die Fläche dargestellt werden. Die auf den Cantilever wirkenden Kräfte werden durch die Reflektion eines Laserstrahls auf einen 4-Felder-Photodetektor gemessen. Je nach Auslenkung oder Verdrillung des Cantilevers werden verschiedene Felder des Photodetektors bestrahlt. Die gemessenen Spannungen auf den Feldern können der vertikalen oder lateralen Positionsänderung der Cantileverspitze zugeordnet werden.

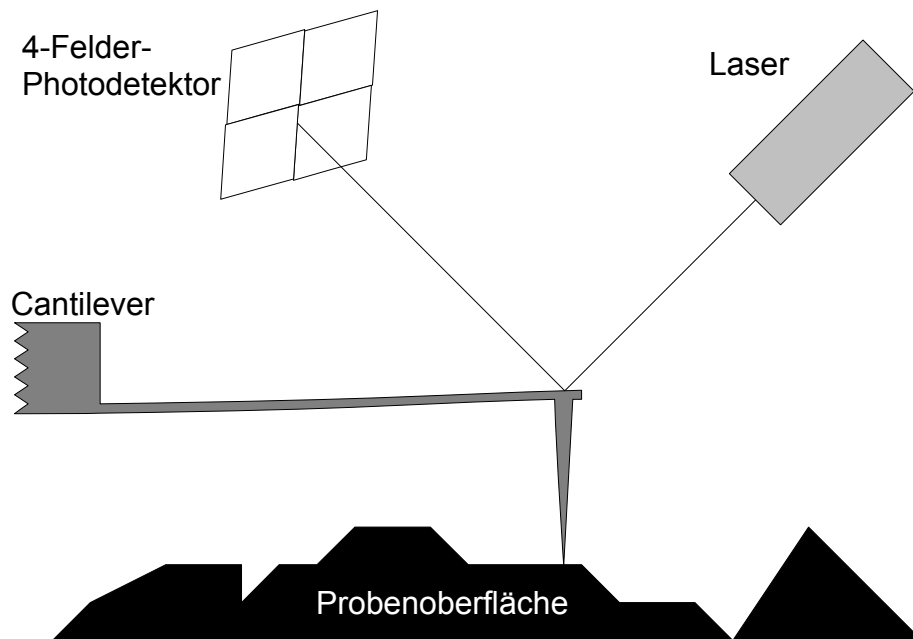


Abbildung 19: Schema des Rasterkraftmikroskopes

Die gebräuchlichsten Messmodi sind der Kontakt-Modus („contact mode“), der Nicht-Kontakt-Modus („non-contact mode“) und der intermittierende Modus („intermittent contact mode“). Im Kontaktmodus verbleibt die Messspitze während der Messung im direkten Kontakt mit der Oberfläche. Dieser Modus ist für sehr glatte und feste Oberflächen geeignet.

Im Nicht-Kontakt-Modus wird die Spitze oberhalb der Oberfläche durch ein Piezoelement zu Schwingungen in ihrer Resonanzfrequenz angeregt. Die Verringerung der Schwingungsfrequenz durch die anziehenden Kräfte der Oberfläche ergeben das Messsignal. Die hohe Empfindlichkeit dieses Messmodus bedingt das Arbeiten im Vakuum und Messungen sind somit sehr aufwendig zu realisieren.

Für die in dieser Arbeit gezeigten AFM-Aufnahmen wird der intermittierende Modus verwendet. Dieser Messmodus ist ein Kompromiss der zuvor angesprochenen Modi, indem der Cantilever konstant mit seiner Resonanzfrequenz angeregt wird und derart in der Höhe nachgeregelt wird, dass die Cantileverspitze nur beim Schwingungsminimum die Oberfläche berührt. Der direkte Kontakt zwischen Oberfläche und Cantileverspitze wird auf ein Minimum reduziert und der sehr geringe mittlere Abstand zur Oberfläche lässt Messungen in Atmosphäre und sogar in Flüssigkeiten zu.

Der Vorteil dieses gemischten Messverfahrens ist die gleichzeitige hochpräzise Vermessung von der Oberflächenhöhe und den Interaktionskräften zwischen Spitze und Oberfläche.

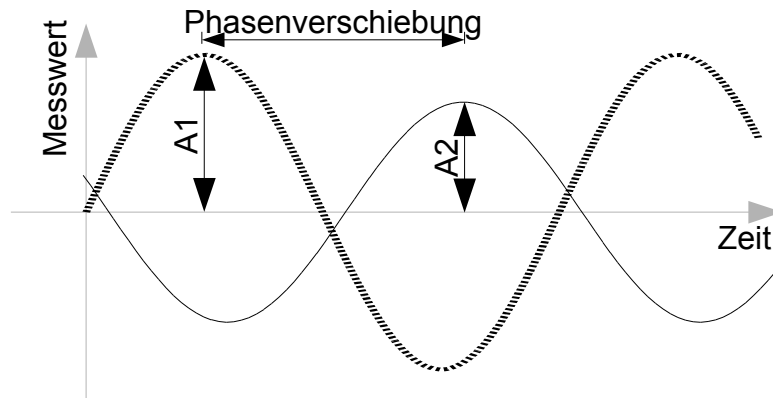


Abbildung 20: Phasenverschiebung und Amplitudenveränderung bei Kontakt der Cantileverspitze zur Oberfläche  
 (...) kein Kontakt (= freie Schwingung) , (-) mit Kontakt (= Interaktion mit Oberfläche)

Die Adhäsion und Elastizität der Oberfläche kann durch die verursachte Phasenverschiebung sowie der Amplitudenänderung der Cantileverschwingung sehr gut vermessen werden. Bei der Untersuchung von Materialien mit sehr unterschiedlichem viskoelastischen Verhalten ist die Phasenverschiebung ein sehr deutlicher Indikator für den Übergang zwischen den Materialien.

#### Bestimmung der Spitzenempfindlichkeit:

Zur Bestimmung der Spitzenempfindlichkeit des Cantilevers wird die Cantileverspitze auf einen harten, unelastischen Untergrund gedrückt und die Auslenkung des Cantilevers bestimmt. Das vom Detektor ausgegebene Signal in Volt wird mit der Position des Cantilevers in Nanometern korreliert. Aus der Steigung des Messverlaufes wird die Spitzenempfindlichkeit  $S$  in nm/V bestimmt.

#### Kraft-Weg-Kurven:

Cantilever mit einer ausreichend hohen Festigkeit, zumeist tapping-mode-Varianten, können für Eindrücktests verwendet werden. Dazu wird ein Punkt auf der zu untersuchenden Oberfläche festgelegt und die Cantileverspitze um eine bestimmte Höhe abgesenkt. Sobald die Spitze auf die Oberfläche trifft, können je nach Oberflächenbeschaffenheit Verformungen der Probe und des Cantilevers auftreten.

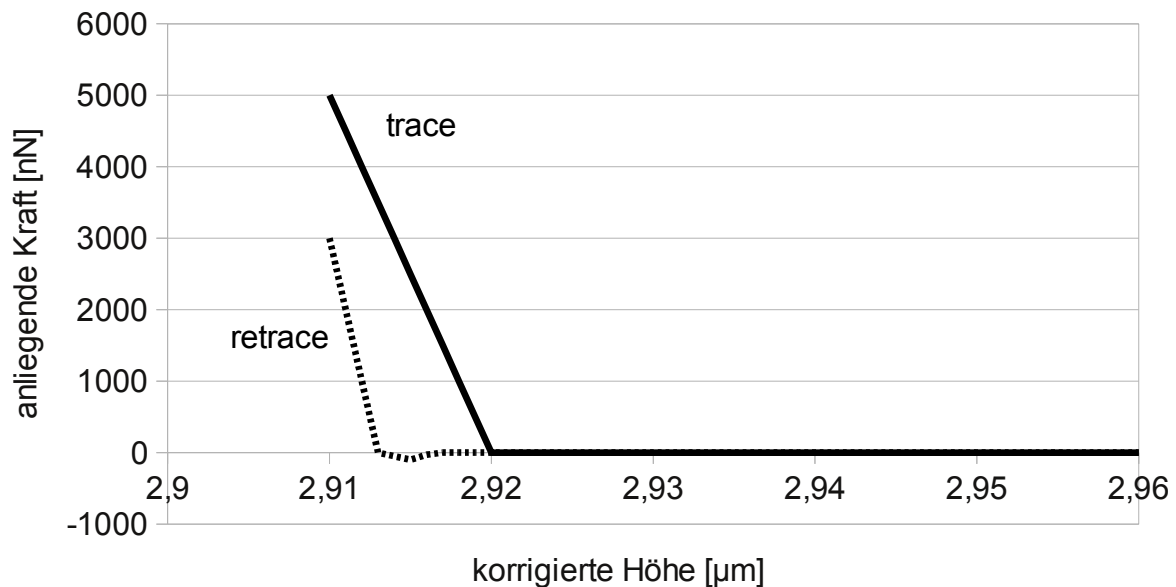


Abbildung 21: Schematischer Kraftverlauf während eines Eindrücktests

Aus den aufgezeichneten Daten der Höhe der Cantileverhalterung und der vertikalen Durchbiegung des Cantilevers werden die korrigierte Höhe, die Eindringtiefe, die anfängliche elastische Kraftkonstante und die aufgewendete Eindrückarbeit berechnet.

Die reale Position der AFM-Spitze wird durch die korrigierte Höhe des Cantilevers wiedergespiegelt. Dazu wird auf die gemessene Höhe der Cantileverhalterung eine Korrektur aus dem Produkt der vertikalen Durchbiegung und der Spitzenempfindlichkeit aufgeschlagen:

$$h_{\text{kor}} = h + q * S \quad (3.1)$$

mit:  $h_{\text{kor}}$  = korrigierte Höhe bzw. Eindringtiefe [m]

$h$  = gemessene Höhe („height“) [m]

$q$  = vertikale Durchbiegung („vertical deflection“) [V]

$S$  = Spitzenempfindlichkeit („sensitivity“) [m/V]

Die Eindringtiefe wird nun aus der Differenz der korrigierten Höhen zu Beginn und zum Ende der durch die vertikale Cantileverdurchbiegung angezeigten Kraftaufwendung bestimmt.

Die in der jeweiligen korrigierten Höhe anliegende Kraft wird durch das Produkt der vertikalen Durchbiegung, der Spitzenempfindlichkeit und der Spitzenkonstante berechnet:

$$F_K = q * S * C \quad (3.2)$$

mit:  $F_K$  = am Cantilever anliegende Kraft [N]

$C$  = Spitzenkonstante („spring constant“) [N/m]

Die anfängliche elastische Kraftkonstante wird aus der Steigung der Eindringtiefe/Kraft-Wertepaare nach dem Oberflächenkontakt bestimmt.

Die Berechnung der Eindrückarbeit, die dabei geleistet wird, erfolgt über eine Integration der Kraft über die korrigierte Höhe:

$$W = \int_{\text{Oberflächenkontakt}}^{\text{Eindringtiefe}} F_K \, dh_{\text{korr}} \quad (3.3)$$

mit:  $W$  = Eindrückarbeit [J]

### 3.3. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive

#### Röntgenspektroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eine elektrisch leitfähige Probe durch einen fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die vom Mikroskop ausgesendeten Primärelektronen wechselwirken mit den Atomen bzw. deren Elektronenhüllen der untersuchten Oberfläche. Werden dabei schwach gebundene Elektronen der äußersten Hülle entfernt, können diese Sekundärelektronen zur Darstellung der Oberflächentopologie genutzt werden. Von tiefer liegenden Atomen emittierte Sekundärelektronen werden aufgrund ihrer geringen Bewegungsenergie innerhalb des Materials absorbiert und ergeben keinen Beitrag zur Oberflächendarstellung.

Die Primärelektronen können in einem alternativen Prozess Elektronen aus den inneren Schalen der Atome entfernen. Durch den Rücksprung von Elektronen einer äußeren Schale auf die Lücke in einer inneren Schale wird Röntgenstrahlung emittiert. Diese für das Element und den Schalenübergang spezifische Röntgenstrahlung wird



in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt, um die Elementarzusammensetzung der oberflächennahen Schichten zu bestimmen.

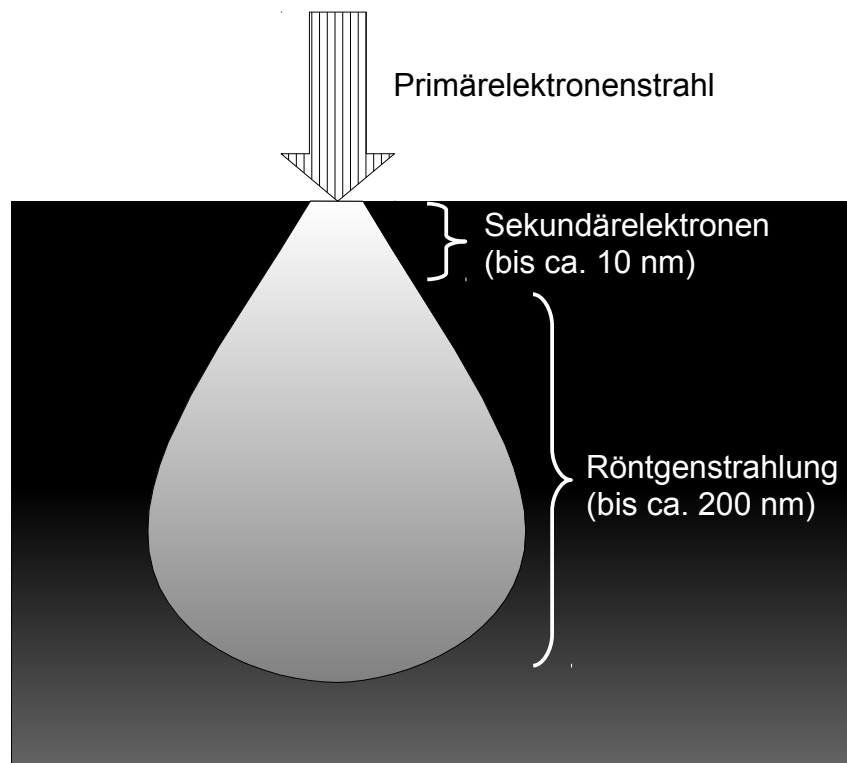


Abbildung 22: Schema der Messtiefe von REM und EDX

### 3.4. Verschleißtest

Bei dem Verschleißtest (engl.: „wear test“) werden zwei geometrische Körper im physikalischen Kontakt gegeneinander bewegt. Die dabei auftretenden Kräfte werden gemessen und als Reibungskoeffizient  $\mu$  gegen den Reibungsweg aufgetragen. Der Reibungskoeffizient ist der Quotient von der Reibungskraft und der Normalkraft:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (3.4)$$

mit:  $\mu$  = Reibungskoeffizient

$F_R$  = Reibungskraft [N]

$F_N$  = Normalkraft [N]

Die korrekte Interpretation der gewonnenen Daten ist von vielen weiteren Parametern abhängig. Neben der Art der Oberflächenreinigung sind auch die Temperatur während der Messung, die Messstrecke bzw. Gleitweg, die Gleitgeschwindigkeit des

Messkörpers und die Zyklenzahl unbedingt nötige Angaben, um die Messung auswerten und mit anderen Messungen vergleichen zu können.

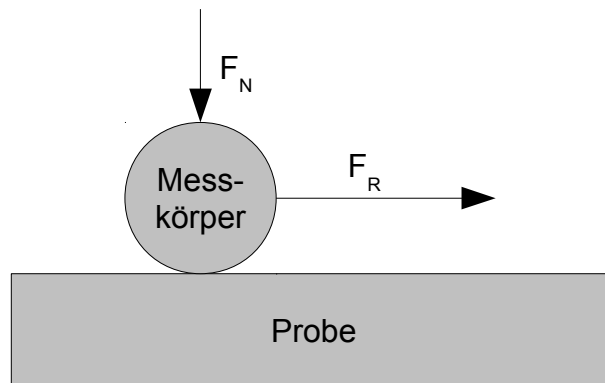


Abbildung 23: Schema Verschleißtest „ball-at-surface“

Zusätzlich werden die Verformung und der Materialabtrag an der Probe im Vergleich zum Ursprungszustand bestimmt.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Präparation hydrophober Glasoberflächen

Um die Beeinflussung der Brownschen Partikelbewegung durch die Interaktion mit den Glasoberflächen zu minimieren werden speziell beschichtete Objektträger und Deckgläser verwendet. Sie werden mit hydrophoben Oberflächen versehen, um die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den beiden Glasoberflächen zu minimieren<sup>[90]</sup>. Die hydrophobe Wirkung der Beschichtung kann an der Größe des Randwinkels eines auf das Glas aufgetragenen Wassertropfens verdeutlicht werden (siehe Abbildung 24). Er beträgt bei unbeschichteten Gläsern unter  $15^\circ$ , bei beschichteten ca.  $90^\circ$ .

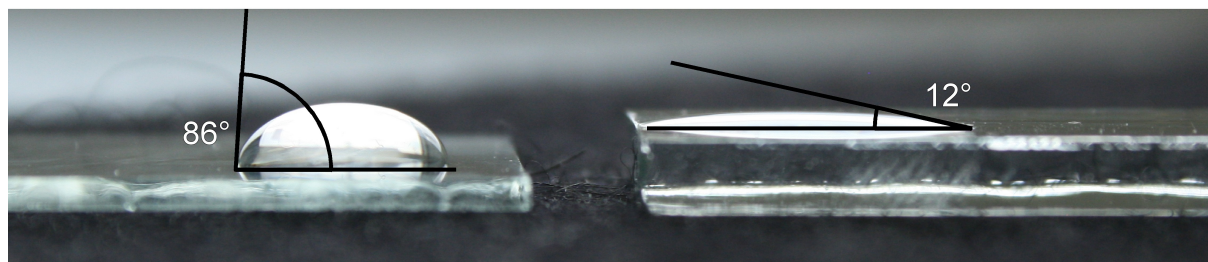


Abbildung 24: Hydrophobe Wirkung an beschichteten (links) und unbeschichteten (rechts) Objektträgern

Um diesen Effekt zu erzielen, werden die Gläser mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, getrocknet und mit Druckluft von anhaftenden Staubpartikeln befreit. Unter trockener Stickstoffatmosphäre werden die sauberen Gläser mit Trichlorooctadecylsilan benetzt. Unter Eliminierung von HCl wird der Dichlorooctadecylsilylrest kovalent an die Glasoberfläche gebunden (siehe Abbildung 25). Nach beendeter Reaktion werden anhaftende Reste mit n-Hexan entfernt. Die bisher an der Glasoberfläche vorhandenen hydrophilen Hydroxygruppen werden durch die Alkylketten ersetzt bzw. teilweise verdeckt.

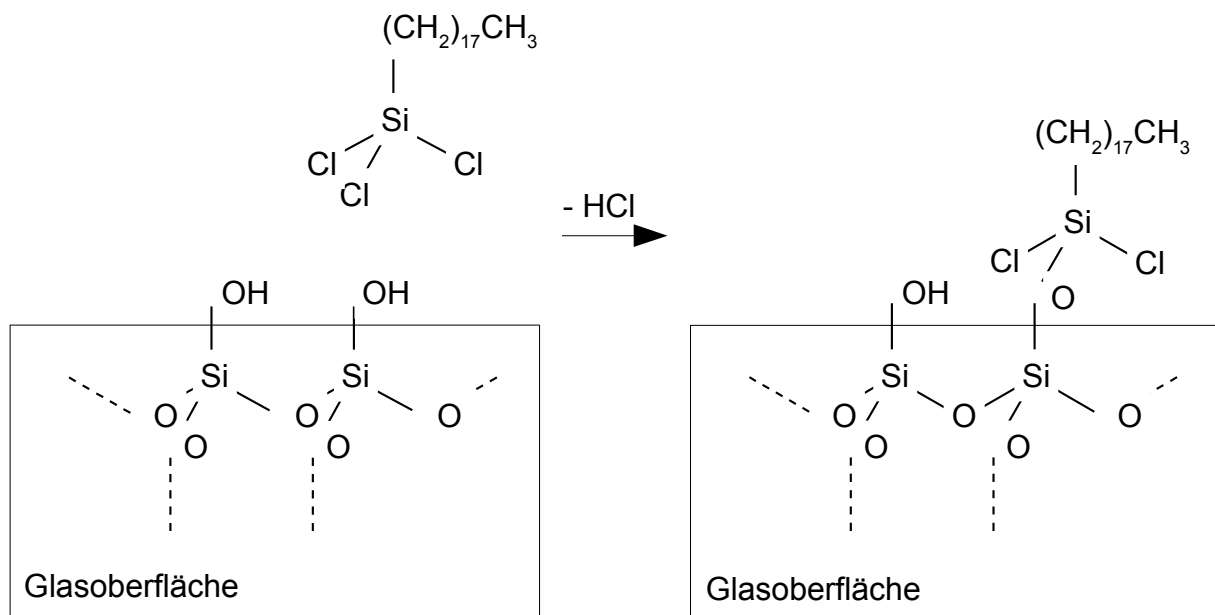


Abbildung 25: Schema der Hydrophobierung von Glasoberflächen

Die noch verbleibenden Wechselwirkungen zwischen den Glasoberflächen und den Partikeln werden über einen Korrelationsfaktor in die Gleichung zur Teilchengrößenberechnung eingebracht. Der Korrelationsfaktor wird durch Vermessungen von dispergierten Partikelstandards bekannter Größe bestimmt.

## 4.2. Partikelgrößenbestimmung durch Particle Tracking

Die zu untersuchende Probe wird soweit verdünnt, dass eine mittlere Partikelkonzentration von ca.  $10^{12}$  Partikeln/L bzw. 0,015 Vol.-% erreicht wird. Diese Konzentration gewährleistet eine genügende Zahl an Partikeln im Beobachtungsbereich des Mikroskops und gleichzeitig einen ausreichenden mittleren Partikelabstand, um die einzelnen Partikel über einen hinreichend langen Messzeitraum verfolgen zu können. Ein Tropfen der zu untersuchenden verdünnten Dispersion wird auf einen hydrophobierten Objektträger aufgegeben und mit einem hydrophobierten Deckglas bedeckt. Das Deckglas wird mit einem Gewicht von 20 g belastet, um eine gleichmäßige Schichtdicke von wenigen Mikrometern zu erreichen. Die überquellende Dispersion wird aufgenommen und das Deckglas umlaufend mit Wachs versiegelt. Bei unterlassener oder unzureichender Versiegelung erfolgt durch die konstante Verdunstung des Dispersionsmittels entlang der Grenzfläche zur Luft eine fortwährende Störung der Partikelbewegungen. Die Eigenbewegung der Partikel wird durch die Strömung des Di-

spersionsmittels zu den Grenzflächen überlagert und eine Bestimmung der Partikelgrößen ist nicht möglich.

### 4.3. Darstellung von Nanokapseldispersionen

Die von *N. Al Khouri Fallouh* 1986 vorgestellte Synthese bildet die Öl-in-Wasser-Emulsion mit Hilfe eines Magnetrührers. Dazu wird die aus 4 ml Öl, 50 ml wasserfreiem Ethanol und 0,5 g Isobutylcyanoacrylat bestehende organische Phase langsam und unter starkem Rühren in die wässrige Phase eingetropft. Diese besteht aus 200 ml Wasser mit einem pH-Wert von 6 und 1 g eines nichtionischen Tensids. Das Auftreten einer vorzeitigen Polymerisation wurde von *F. Chouinard* durch Begasen mit SO<sub>2</sub> unterdrückt. Die meisten heute käuflich zu erwerbenden Alkylcyanoacrylate sind direkt mit den Stabilisatoren Hydrochinon oder Schwefeldioxid versetzt. Eine einfachere Methode, um einen unerwünschten Polymerisationsstart zu verhindern ist die Zugabe von Salzsäure zur organischen Phase<sup>[3]</sup>. Der pH-Wert wird dadurch auf oder unter einen Wert von 3 eingestellt, so dass keine ausreichende Hydroxidionenkonzentration mehr vorhanden ist, um die Polymerisation zu initiieren. Damit während der kompletten Synthese eine ausreichende Starterkonzentration vorhanden ist, wird ein Phosphatpuffer nach Sörensen (pH 7,0) zur wässrigen Phase gegeben. Der pH-Wert bleibt während der gesamten Zugabe der organischen Phase stabil. Um die Scherkräfte auf einen kleineren Raum zu konzentrieren wird statt eines Magnetrührers ein Rotor-Stator-Rührer verwendet.

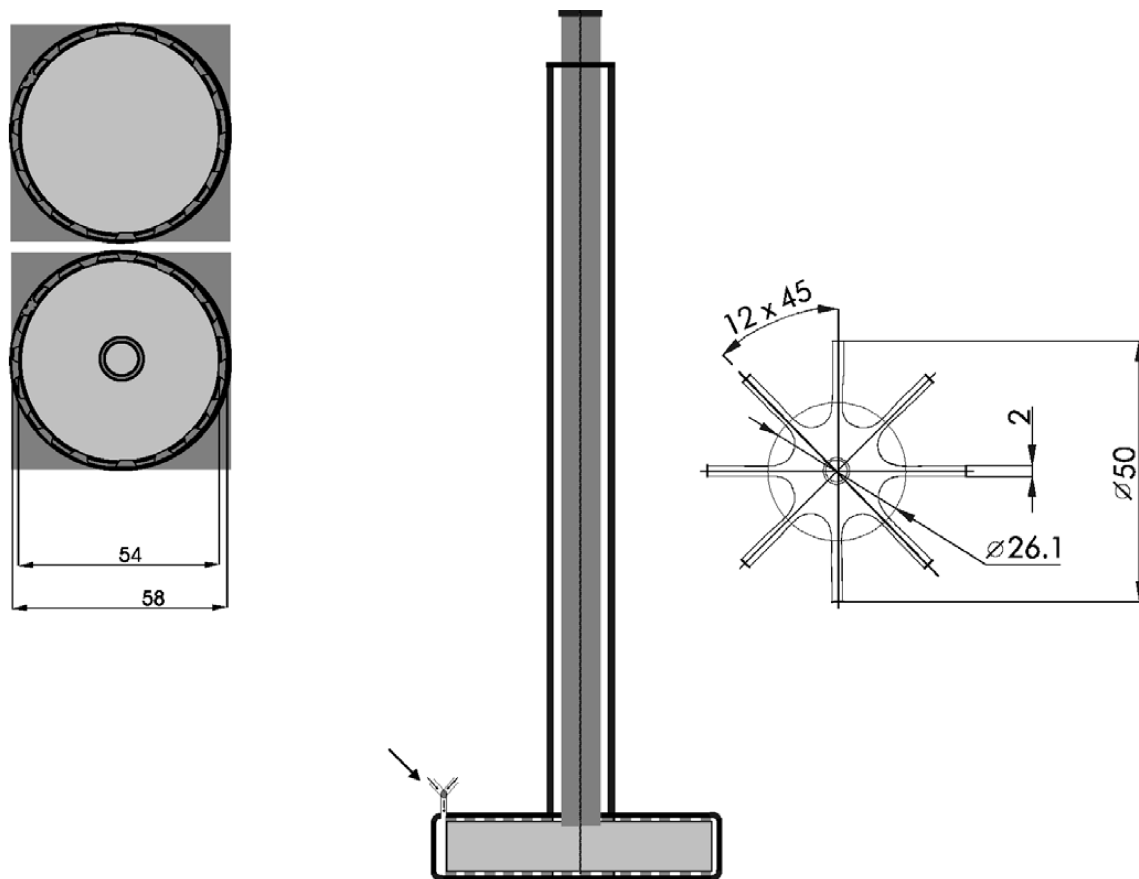


Abbildung 26: Schema des verwendeten Rotor-Stator-Rührers<sup>[6, 7]</sup>

Dabei wird der Rührer (Rotor) in einer eng anliegenden Hülse mit einer ausreichenden Anzahl an Öffnungen (Stator) betrieben<sup>[6]</sup>. Die organische Phase kann nun direkt an den Rotorblättern zugetropft und somit noch feiner verteilt werden. Eine weitere Änderung besteht in der Auftrennung der organischen Phase in zwei separate Phasen<sup>[6]</sup>.

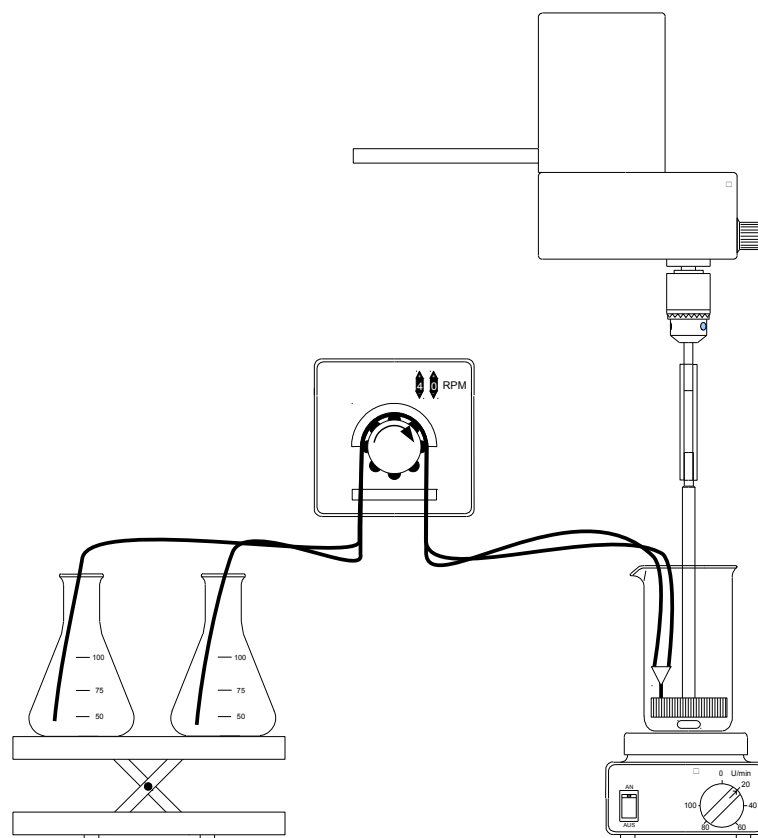


Abbildung 27: Schema der optimierten Nanokapselsynthese nach Al Khouri Fallouh<sup>[6]</sup>

Wenn man Stoffe im Ölkern der Nanokapseln deponieren möchte, so ist immer die Gefahr einer Interaktion zwischen dem Stoff und dem sehr reaktiven Monomer gegeben. Um unerwünschte Reaktionen so weit wie möglich zu unterbinden, werden die Monomerphase (bestehend aus Monomer und angesäuertem Ethanol) und die Ölphase (Öl, Ethanol und einzukapselnde Stoffe) erst kurz vor der Zugabe zur wässrigen Phase über eine Mischkammer vereint. Das kontinuierliche und gleichmäßige Zutropfen der beiden organischen Phasen wird durch eine peristaltische Pumpe gewährleistet. Beim Eintropfen in die wässrige Phase beginnt sofort die Polymerisation. Nachdem die organischen Phasen komplett zugegeben sind, wird für weitere 15 Minuten gerührt und anschließend über einen Glasfildertiegel POR4 (10-16  $\mu\text{m}$  Porenweite) filtriert, um eventuell vorhandene Polymerflocken zu entfernen. Überschüssiges Öl kann durch Ausschütteln mit Cyclohexan in einem Scheidetrichter abgetrennt werden. Falls benötigt kann die Nanokapseldispersion durch eine Dialyse weiter gereinigt werden. Dazu wird die Emulsion in einen Dialyseschlauch gefüllt und für 24 Stunden in 5 Liter destilliertem Wasser mit mehrfachen Wasserwechsel dialysiert.

#### 4.4. Galvanik mit und ohne Partikelzugabe

Die Grundlage der verwendeten galvanischen Bäder ist ein angepasstes Nickel-Watts-Bad. Das klassische Nickelbad nach Watts besteht aus 240-310 g/L Nickel(II)-sulfat Hexahydrat, 20-50 g/L Nickel(II)-chlorid Hexahydrat und 20-40 g/L Borsäure<sup>[108]</sup>. Nickelsulfat ist der Nickellieferant für die Abscheidung, durch Nickelchlorid wird die Leitfähigkeit des Bades und die Löslichkeit des an der Anode erzeugten oxidierten Nickel verbessert. Der pH-Wert wird mit Hilfe von Borsäure als Puffersubstanz stabilisiert.

Zu dieser Basis aus Nickelsulfat, Nickelchlorid und Borsäure wird Natriumsaccharin als Glanzbildner gegeben. Ferner wird ein Netzmittel zur Stabilisierung der Nanokapseldispersion und zur verbesserten Gasblasenablösung an der abgeschiedenen Nickeloberfläche hinzugefügt.

Tabelle 3: Beispielrezeptur eines verwendeten Nickelgalvanikbades

Masse	Substanz
100,0 g/L	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O
200,0 g/L	NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O
30,0 g/L	Borsäure
0,1 g/L	Natriumsaccharin
0,5 g/L	Synperonic PE / F68

Diesem Nickelgalvanikbad wird 3 Vol.-% der vorbereiteten Nanokapseldispersion zugegeben. Die Abscheidung der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht erfolgt bei einer Badtemperatur von 50°C, einer festgelegten Stromdichte von 3 bzw. 7 A/dm<sup>2</sup> und bei konstanter Bewegung mittels eines Magnetrührers. Der Spannungsverlauf während der Abscheidung wird als konstant angenommen und nicht aufgezeichnet.

Als Substrat für diese Abscheidung wird Messingblech der Größe 6 x 1cm<sup>2</sup> verwendet. Das Messing wird zuvor mit einer Reinigungspaste (Korngröße der hydratisierten Silikapartikel 1-10 µm) von oberflächlich anhaftendem Schmutz befreit. Die metallisch glänzende Oberfläche wird mit Aceton gereinigt, um eventuell noch vorhandene organische Verunreinigungen zu lösen und die Oberfläche zu entfetten. Diese Oberfläche wird teilweise mit einem elektrisch isolierendem Lack auf Nitrocellulose-Basis



(Nagellack, p2 klar, DM) versiegelt. Zwei Bereiche werden frei gelassen, um einen Stromfluss zu ermöglichen: zum einen der elektrische Kontakt zur Stromversorgung (A), zum anderen ein definierter Bereich von ca.  $4 \times 0,8\text{cm}^2$  auf dem die Nickelschicht abgeschieden wird (B).



Abbildung 28: Schema der Probe in der galvanischen Abscheidung

Sobald der Lack getrocknet ist, wird die Probe senkrecht in das vorbereitete galvanische Bad eingehängt und die Abscheidung gestartet. Der Stromfluss wird durch ein in Reihe geschaltetes Multimeter kontrolliert und die Abscheidung nach Erreichen der festgelegten Schichtdicke beendet.

## 4.5. Verwendete Geräte und Chemikalien

### 4.5.1. Geräte und Verbrauchsmaterialien Nanokapseldarstellung:

Analysewaage : Sartorius analytic A200S

Peristaltische Pumpe : Alitea-XV U-8R

Overheadrührwerk : IKA Labortechnik, RW16 basic

Rotor-Stator-Rührer : Spezialanfertigung Feinmechanikwerkstatt

Schläuche : Tygon F-4040-A, Tygon MHLL, Tygon 2075

### 4.5.2. Geräte Particle Tracking:

PC mit Intel DualCore und 4GB RAM

Kamera: Phytex FCAM-011H

Mikroskop: Leitz Orthoplan

Objektive: Leitz PI10 0.30, Leitz PI20 0.XX, Leitz PI25 0.XX, Leitz PI40 0.65

### 4.5.3. Gerät und Verbrauchsmaterial Rasterkraftmikroskopie:

AFM: JPK NanoWizard

AFM-Spitze: NanoWorld Pointprobe® NCH Länge:  $125\mu\text{m}$ , Spring Constant 42 N/m

#### 4.5.4. Gerät Dynamische Lichtstreuung und Zetapotentialmessung:

Malvern Zetasizer NanoZS (633 nm Laser)

#### 4.5.5. Gerät Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie:

Messungen am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA)  
Stuttgart:

SEM: Carl Zeiss, Leo Supra 35 mit Everhart-Thornley-Detector

Messungen an der Universität Duisburg-Essen, Arbeitskreis Prof. Dr. M. Eppe:

REM: Fei ESEM Quanta 400 FEG

EDX: EDAX Genesis 4000

#### 4.5.6. Chemikalien und Verbrauchsmaterial:

Miglyol 812 : Sasol Germany, Witten

Synperonic PE / F68 : Fluka, GC

n-Butylcyanoacrylat : Henkel, Sicomet 6000

Ethanol : BDH Prolabo, absolut

R-(+)-Limonen : Fluka, purum (CAS 5989-27-5)

Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat : Fluka, p.a.,  $\geq 98,0\%$

Kaliumdihydrogenphosphat: AppliChem, 98,0 - 100,5%

Salzsäure (1 mol/L) : Waldeck, Titer (20°C): 0,998 - 1,00

Trichlorooctadecylsilan : Aldrich, 90+ %

Schwefelsäure (konz.) : J. T. Baker, 95-97%

Aceton : Acros Organics, p.a.

Cyclohexan : BDH Prolabo, Normapur

Tetrahydrofuran (THF) : Acros Organics, stabilisiert mit BHT

Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) : Aldrich, 20 Gew.-% in H<sub>2</sub>O

Dodecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) : Fluka, puriss > 99%

Natriumdodecylsulfat (SDS) : Sigma-Aldrich , ReagentPlus, ≥98.5%

Benzalkoniumchlorid : Fluka, Reinheit >95%

Triton-X 100 : Fluka

Dialyseschlauch : Serva, Visking dialysis tubing 20/32, Ø 16 mm

Nickel(II)-sulfat Hexahydrat (NiSO<sub>4</sub> • 6 H<sub>2</sub>O) : Alfa Aesar, 98%

Nickel(II)-chlorid Hexahydrat (NiCl<sub>2</sub> • 6 H<sub>2</sub>O) : Alfa Aesar, 98%

Borsäure : Sigma, 99,5%

Natriumsaccharin : Fluka

## 5. Particle Tracking

Die in Kapitel 2.4.6 vorgestellte Methode zur Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung in einer Dispersion benötigt zwischen zwei und sechs Stunden pro Messung. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit sollen Proben im Abstand weniger Minuten vermessen werden. Um eine derartige Beschleunigung in der Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen zu erreichen, ist es nötig, eine neue Software zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung auf aktueller Hardware zu programmieren.

### 5.1. Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgrößenbestimmung mit der DNM-Methode ist an Grenzen bezüglich der Geschwindigkeit und der Praktikabilität gestoßen. Zum einen ist die verwendete spezialisierte Hardware („Framegrabber-Karte“) nicht beliebig erweiterbar, außerdem muss an vielen Stellen in der Datenauswertung manuell eingegriffen werden und die verwendeten Scripting-Routinen sind hinsichtlich der Ausführungsgeschwindigkeit nicht weiter optimierbar. Zusätzlich sind alle verwendeten Programme proprietär, also in ihrer Programmierung nicht einsehbar oder nachvollziehbar. Dieses führt, wie von *Linders*<sup>[10]</sup> erkannt, unter bestimmten Bedingungen zu nicht nachvollziehbaren und somit unbrauchbaren Ergebnissen.

Die beste Herangehensweise ist nun, ein System komplett neu aufzubauen, das die Grundvoraussetzungen der offenen Programmierung und der standardisierten Komponenten erfüllt. Durch eine offene und für alle einsehbare Programmierung kann die Software beliebig erweitert, aber auch verbessert werden. Bei der Verwendung von standardisierten Komponenten ist es jederzeit möglich, leistungsfähigere Elemente einzubauen, ohne die gesamte Programmierung neu erstellen zu müssen.

Das neue System zur Partikelgrößenbestimmung wird mit einem Mikroskop und einem Dunkelfeldkondensor ausgestattet. Anders als bisher wird eine IEEE1394-Firewire-Kamera verwendet. Die Art der Datenübertragung ist standardisiert, jede andere IEEE1394-konforme Kamera kann verwendet werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Daten direkt im Hauptspeicher des Computers (RAM) abgelegt werden und so gleich für alle Datenoperationen zur Verfügung stehen. Ein handelsüblicher PC schließt die Liste der Hardware ab.

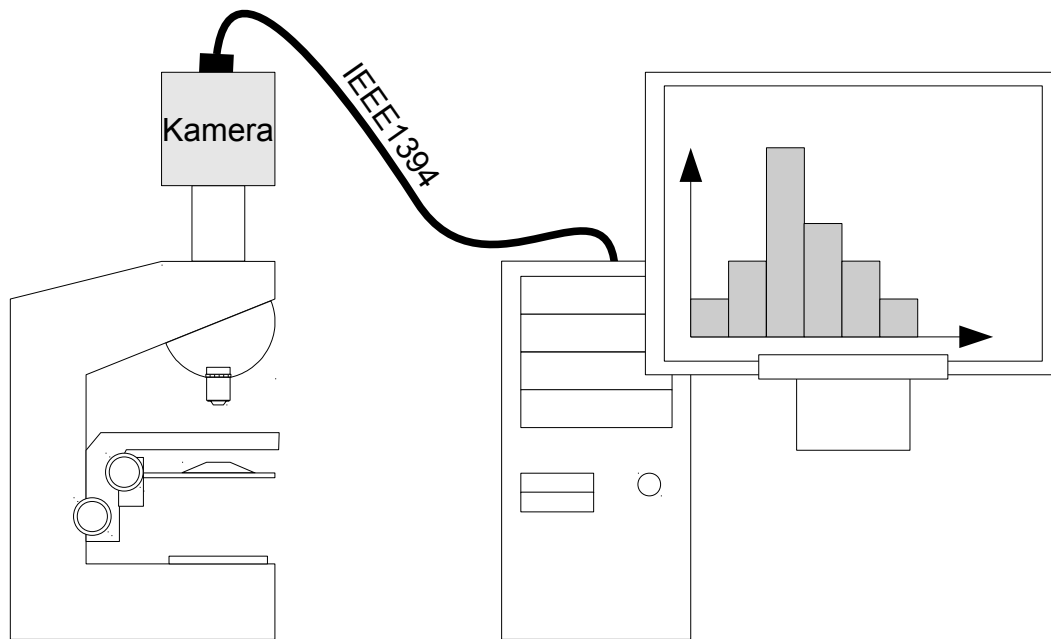


Abbildung 29: Hardwareschema des verwendeten Particle Tracking-Systems

Um die neue Software für dieses System in allen Teilen transparent gestalten zu können und allen Interessierten die Möglichkeit zu bieten diese Software einzusehen und zu modifizieren, wird sie in der Programmiersprache C geschrieben. Als Betriebssystem des Computers wird die Linuxdistribution „Ubuntu 11.04“ verwendet, da auch hier die zugrunde liegende Programmierung eingesehen werden kann und es zudem kostenfrei bezogen werden kann.

Externe Programme und Programmbibliotheken auf die zurückgegriffen wird, sind:

- „unicap“ [ <http://unicap-imaging.org/> ]<sup>[109]</sup>

Diese Softwarebibliothek dient zur primären Steuerung der Kamera und Speicherung der Bilddaten im Hauptspeicher und wird dynamisch verlinkt.

- „Gnu Scientific Library“ (GSL) [ <http://www.gnu.org/software/gsl/> ]<sup>[110]</sup>

Aus dieser Sammlung von wissenschaftlichen Funktionen werden die nichtlinearen Fit-Funktionen zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung der Größenverteilung verwendet und dynamisch verlinkt.

- „gnuplot“ [ <http://www.gnuplot.info/> ]<sup>[111]</sup>

Das Programm gnuplot wird verwendet, um die Histogrammdaten und Fit-Funktionen grafisch darzustellen. Es wird als externes Programm aufgerufen und die erstellten Grafiken werden eingelesen und angezeigt.

Die grundlegende Struktur des Programms besteht aus der Datenakquise, der Bildrestaurierung, der Partikelerkennung und -verfolgung und abschließend der Berechnung der individuellen Partikelgrößen und deren Zusammenstellung zu Histogrammen.

### 5.1.1. Datenakquise

In diesem Programmschritt erfolgt die Steuerung der Kamera und die Speicherung der Bilddaten im RAM. Die Kamerasteuerung und die Datenablage im Hauptspeicher des Computers wird durch die eingebundene unicap-Bibliothek bewerkstelligt. Die Anzahl der Bilder der Datensequenz muss der Benutzer in der grafischen Benutzeroberfläche („graphical user interface“, GUI) in einem Zahlenfeld einstellen. Sobald die Datensequenz vollständig ist muss die Berechnung manuell gestartet werden. Dieser Zwischenschritt ist notwendig, da bisher keine Routinen zur Beurteilung der Aufnahmequalität implementiert sind. Sollte die Aufnahme durch äußere Einflüsse (beispielsweise Stöße am Mikroskop, Drift des gesamten Partikelensembles oder andere Störungen der Partikelbewegungen) unbrauchbar sein, so kann der Benutzer diese verwerfen und eine erneute Aufnahme erstellen.

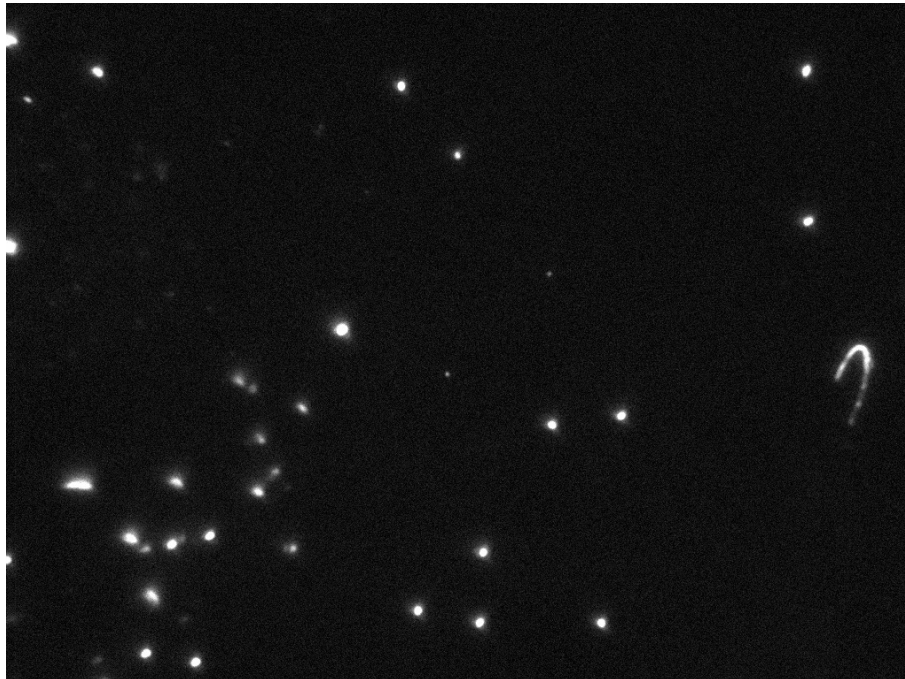


Abbildung 30: Polystyrolpartikel (Durchmesser 240nm) bei 40facher Vergrößerung

Sobald der Benutzer die Auswerteroutine gestartet hat, läuft diese vollkommen automatisch ab. Die zuvor eingetragenen Parameter der Proben temperatur, der Schichtdicke der Probe und des Vergrößerungsfaktors des Mikroskops werden in dieser Berechnung verwendet.

### 5.1.2. Bildrestaurierung

Für die Bildrestauration werden mehrere eigenprogrammierte Bildbearbeitungsfunktionen nacheinander abgearbeitet. Die Funktionen entfernen Digitalisierungsfehler und statische Elemente des Bildhintergrundes sowie das kontinuierliche Hintergrundrauschen.

#### 5.1.2.1. „Idealer“ Hintergrund

Zuerst wird ein sogenannter idealer Hintergrund berechnet. Bei den bisherigen Auswerteverfahren wurde das erste Bild der Sequenz als Hintergrundbild verwendet und von allen weiteren Bildern abgezogen, um alle statischen Bildinformationen zu eliminieren. Bei Partikeln, die sich nicht sehr weit von ihrer Ursprungsposition fortbewegt haben, ergeben sich Überlappungen von aktueller und ursprünglicher Position. Dies führt bei der Bestimmung des Partikelmittelpunktes zu fehlerhaften Daten:

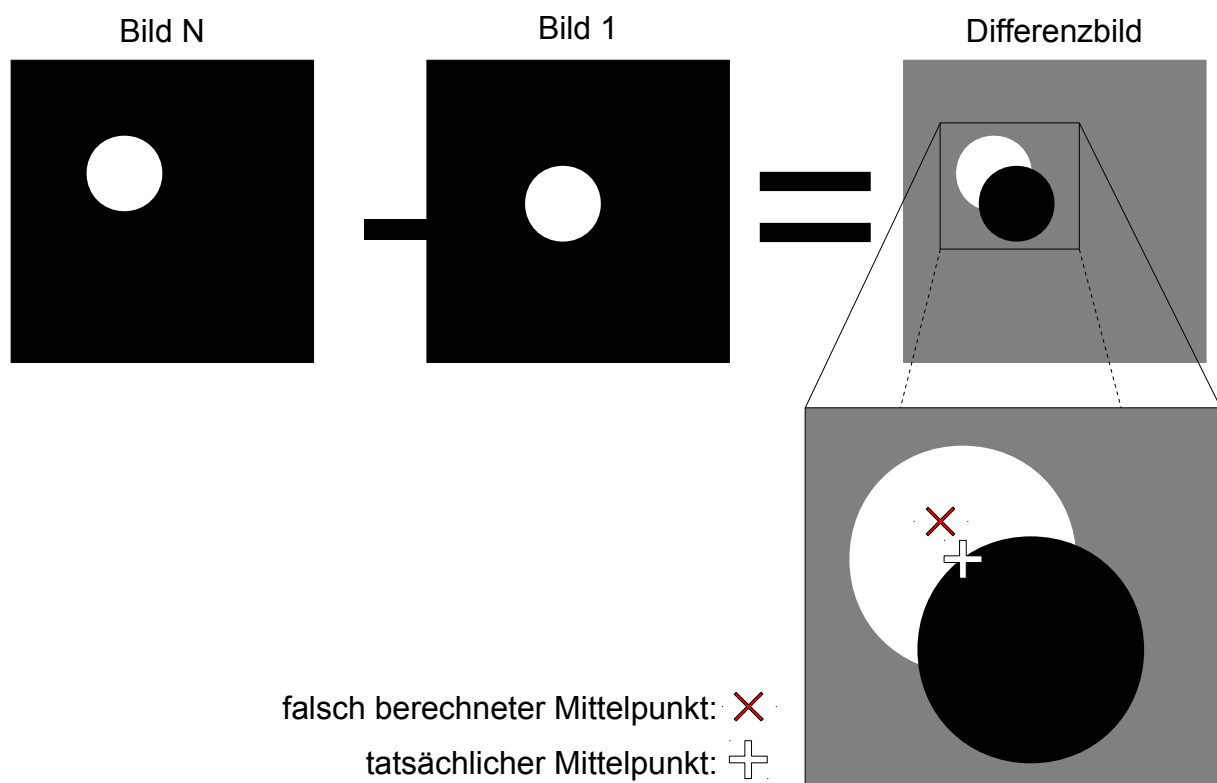


Abbildung 31: Beispiel der Verfälschung der Partikeldaten

Wie in Abbildung 31 zu sehen ist, wird die aktuelle Position des Partikels (hell) im Differenzbild durch die Ursprungsposition (schwarz) teilweise verdeckt. Der Mittelpunkt des Partikels wird aus den Mittelwerten der x- und y-Koordinaten aller zum Partikel gehörigen hellen Pixel berechnet. Durch die Unterschlagung des verdeckten Partikelanteiles im vierten Quadranten wird der Mittelpunkt zu hoch und zu weit links berechnet. Der falsche Partikelmittelpunkt (rotes X) und der tatsächliche Mittelpunkt (weißes Kreuz) differieren in diesem Beispiel deutlich. Bei der Verwendung eines vorausberechneten „idealen“ Hintergrundes statt des ersten Bildes der Sequenz zur Differenzbildbestimmung, kann diese Fehlerquelle umgangen werden.

Zur Berechnung des idealen Hintergrundes werden 5 Bilder aus der Sequenz verwendet und auf ihre statischen Anteile hin untersucht. Es werden die Einzelbilder bei 0%, 24%, 49%, 74% und 99% der Gesamtbildzahl verwendet, um ein repräsentatives Abbild des Hintergrundes der gesamten Sequenz zu erstellen.

Jeder Pixel wird gleichzeitig bei allen 5 Bildern auf das Unterschreiten einer voreingestellten Helligkeit geprüft. Sobald dieser Pixel bei mindestens einem Bild diese Helligkeitsschwelle unterschreitet, wird dieser Helligkeitswert als Hintergrundbestandteil gewertet. Nur wenn ausschließlich größere Helligkeitswerte als die Helligkeits-



schwelle an der Position gefunden werden, wird ein Mittelwert der Helligkeitswerte als statisches Element des Hintergrundes im „idealen“ Hintergrund hinterlegt.

Beispiele:

Tabelle 4: Beispiele für die Berechnung der Pixel des "idealen" Hintergrundes

Helligkeitsschwellenwert	Helligkeitswerte des Pixels n der 5 untersuchten Bilder	Rechnung	Helligkeitswert an Position n des „idealen“ Hintergrundes
30	{125,118,122,167, <b>21</b> }	(21)/1	21
30	{ <b>25</b> , <b>18</b> , <b>22</b> ,167, <b>21</b> }	(25+18+22+21)/4	21
30	{125,118,122,167,96}	(125+118+122+167+96)/5	126

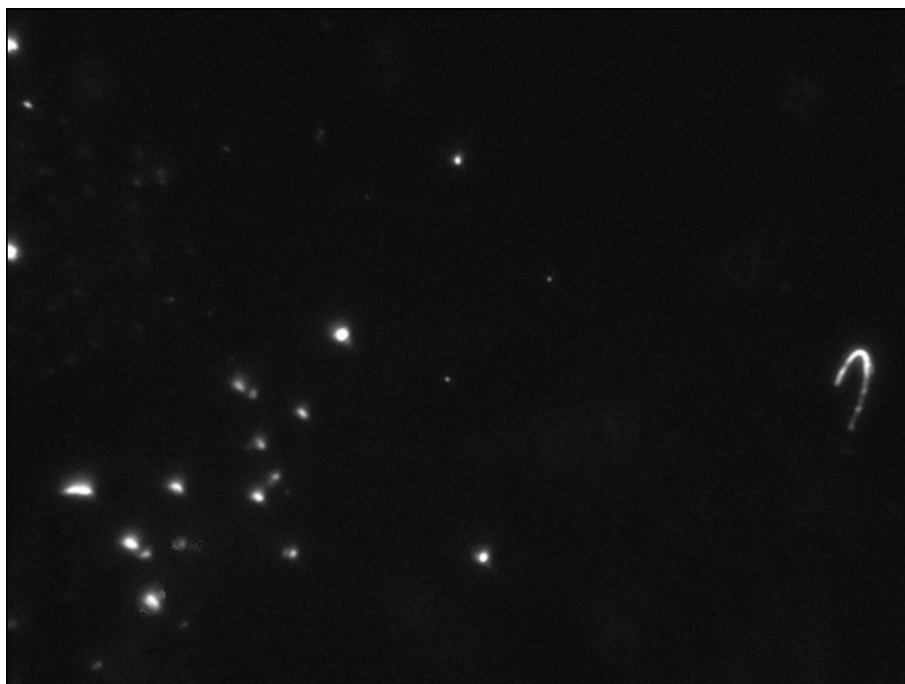


Abbildung 32: berechneter „idealer“ Hintergrund mit allen statischen Bestandteilen der Abbildung 30

Das Resultat besteht, wie in Abbildung 32 zu sehen ist, nur aus den nicht beweglichen Bestandteilen des Bildes. Ist in allen verwendeten Bildern an der untersuchten Position ein heller Bereich, so wird dieser in den idealen Hintergrund übernommen.

#### 5.1.2.2. Differenzbildberechnung

Sobald der „ideale“ Hintergrund berechnet ist, erfolgt die Berechnung zur Eliminierung der statischen Bestandteile des Bildes. Von den Originalbilddaten wird dieser

„ideale“ Hintergrund abgezogen und ein Differenzbild berechnet. Statische Bildelemente werden grau, bewegte Bildelemente hell dargestellt. Nun ist es möglich eine Partikelerkennung durchzuführen, da die beweglichen Partikel eindeutig aufgrund der Helligkeitsdifferenz zum Hintergrund zu detektieren sind.

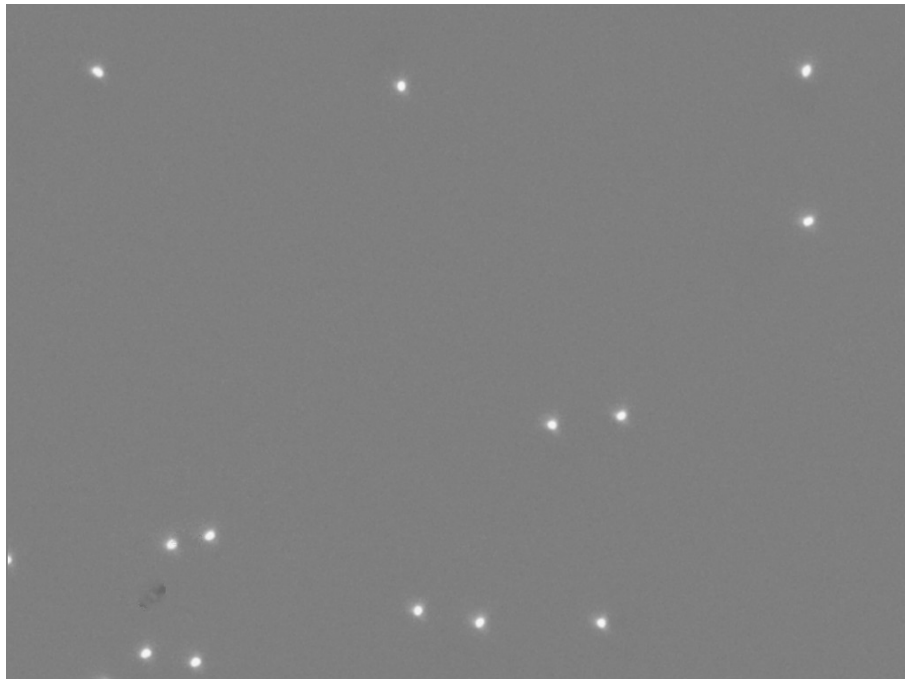


Abbildung 33: Differenzbild aus Abbildung 30 und Abbildung 32

### 5.1.3. Partikelerkennung

Um eine spätere Partikelverfolgung über viele Einzelbilder der Sequenz durchführen zu können, müssen einzelne Partikel erkannt und in ihren individuellen Erkennungsmerkmalen vermessen werden. In der bisherigen Auswertung in der DNM war das einzige Merkmal der Mittelpunkt und somit der Abstand der möglicherweise zu einer Spur gehörigen Partikel. Damit eine bessere Wiedererkennung der Partikel möglich ist, werden weitere Parameter eingeführt. Alle Parameter, die zur Wiedererkennung des Partikels und somit zur Spurenverfolgung genutzt werden, werden im Folgenden kurz vorgestellt und im Kapitel 5.1.3.4 Partikelverfolgung näher erläutert. Die Koordinaten der Partikelmittelpunkte ( $x,y$ ) bzw. die Verschiebung zwischen den Punkten in einer vorgegebenen Zeit, sind der wichtigste Parameter, um die Plausibilität einer Partikelpaarung einordnen zu können. Die Fläche in Pixeln wird bestimmt und ebenso der Umfang des Partikels. Diese Größenangaben bieten gute Anhaltspunkte um

einander sehr nahe stehende, aber in ihrer Größe unterschiedliche Partikel unterscheiden zu können. Zusätzlich wird die durchschnittliche Helligkeit des Partikels bestimmt, also der Quotient aus den aufsummierten Helligkeitswerten und der Fläche.

Es gibt mehrere Möglichkeiten Bewegungen in Bildern automatisch zu erkennen. Um Bewegungen des gesamten Bildes zu erfassen, werden häufig fouriertransformierte Bilder miteinander verglichen. Daraus lässt sich jedoch nur eine Aussage über das gesamte Bild bzw. die Gesamtheit der abgebildeten Bewegungen treffen und ist für die beabsichtigte Anwendung unbrauchbar. Um die individuellen Bewegungen aller einzelnen Partikel bestimmen zu können, wird zuerst eine Partikelerkennung durchgeführt. Es gibt zwei grundlegend verschiedene Methoden der Partikelerkennung. Zum einen werden Bildausschnitte mit einem vordefinierten Stempel verglichen. Bei der anderen wird jedes Partikel individuell aus benachbarten Pixeln mit gemeinsamen Kanten zusammengestellt.

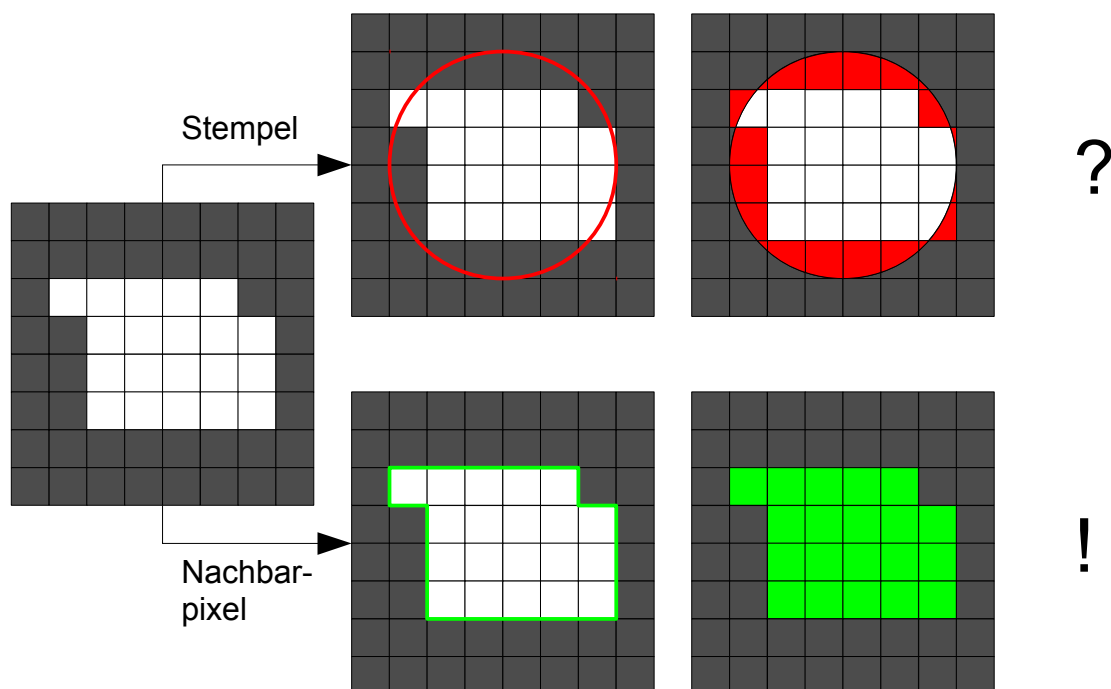


Abbildung 34: Beispiele Partikelerkennung (Stempel, Nachbarpixel)

Der Vorteil der Stempelmethode ist ihre relativ hohe Geschwindigkeit, da ganze Bildausschnitte gegen den Stempel verglichen werden. Den Nachteil, die selten 100%ige Übereinstimmung mit der Form des Stempel, kann man aus Abbildung 34 ersehen.

Diese Problematik verstärkt sich, sobald man, wie in dem Fall der PACA-Nanokapseln, kein homogenes Partikelensemble vermisst, sondern in Bezug auf Größe und Helligkeit die Partikeleigenschaften innerhalb der Probe starken Schwankungen unterliegen können.

Als Methode der Partikelerkennung wird die Zusammenstellung aus Nachbarpixeln gewählt, bei der alle Partikel unabhängig ihrer Größe, Helligkeit oder Form erkannt werden.

### 5.1.3.1. Erkennung der hellen Pixel

Zuerst wird das gesamte Differenzbild nach Pixeln abgesucht, die den vor der Messung eingestellten Helligkeitsschwellenwert überschreiten. Es wird eine Tabelle aufgestellt, in der diese Pixel und ihre 4 möglichen hellen Nachbarpixel hinterlegt werden. Zudem wird vermerkt, an wie vielen Seiten des Pixels sich ein dunkler Nachbarpixel befindet, um später eine Aussage über den Umfang treffen zu können.

Tabelle 5: Ausschnitt der Datentabelle der hellen Pixel eines Bildes

<b>Pixelnummer</b>	<b>oben</b>	<b>links</b>	<b>rechts</b>	<b>unten</b>	<b>Randpixel</b>
38164	0	0	0	0	4
69837	0	0	69838	70861	2
69838	0	69837	69839	70862	1
69839	0	69838	69840	70863	1
69840	0	69839	0	70864	2
70859	0	0	70860	71883	2
70860	0	70859	70861	71884	1
70861	69837	70860	70862	71885	0
70862	69838	70861	70863	71886	0
70863	69839	70862	70864	71887	0
70864	69840	70863	70865	71888	0
70865	0	70864	0	71889	2
...	...	...	...	...	...

Der Ausschnitt der Datentabelle (Tabelle 5) zeigt einen vereinzelt hellen Pixel (Pixelnummer 38164) und die ersten 11 Pixel eines Partikels (Pixelnummer 69837 ff.). Diese Tabelle ist die Basis für den nächsten Schritt der Partikelerkennung.

### 5.1.3.2. Die Zusammenstellung von hellen Pixeln zu Partikeln

Im zweiten Schritt der Partikelerkennung werden alle zusammenhängenden hellen Pixel zu einem Partikel gruppiert. Dieses geschieht durch einen Sortierungsprozess, der den ersten, nicht zu einem Partikel zugeordneten, hellen Pixel der Tabelle „helle Pixel“ als Ausgangspunkt verwendet. Es werden alle hellen Nachbarpixel dem neuen Partikel zugeordnet. Sobald kein weiterer, noch nicht zugeordneter Nachbarpixel vorhanden ist, ist das Partikel komplett erfasst.

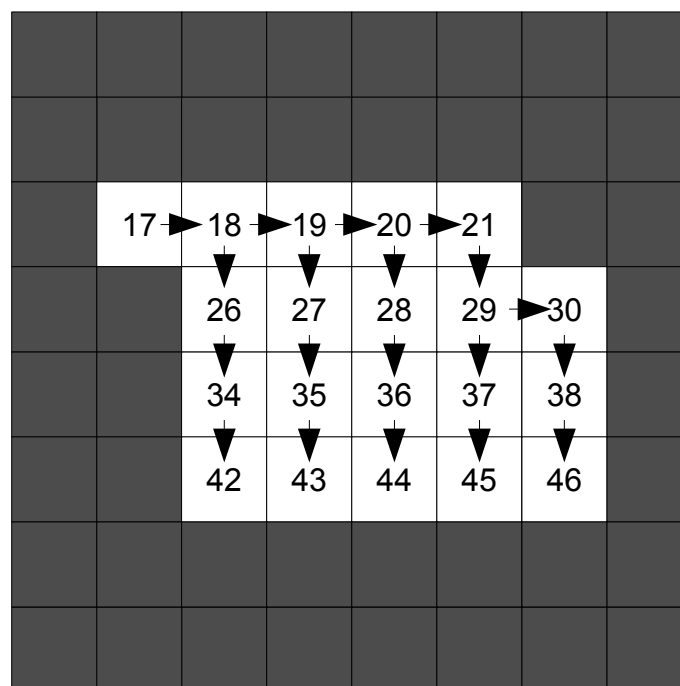


Abbildung 35: Beispiel der Zuordnung der hellen Pixel zu einem Partikel, Pixelnummern  
 {17,18,19,26,20,27,21,28,29,34,35,36,30,37,38,42,43,44,45,46}

Sobald die Zuordnung von hellen Pixeln zu einem Partikel abgeschlossen ist, werden alle Pixelnummern gespeichert. Im nächsten Schritt werden die einzelnen Partikeldaten anhand dieser Pixelliste berechnet.

### 5.1.3.3. Die Ermittlung der individuellen Partikeldaten

Über eine Programmschleife werden nun alle zu dem Partikel gehörigen Pixeldaten ausgelesen. Die Mittelpunktkoordinaten  $x$  und  $y$  werden über alle Einzelkoordinaten gemittelt. Es wird ein sub-Pixel-genauer Wert gespeichert, so dass auch kleinste Bewegungen erkannt werden können. Die Fläche des Partikels ist die Gesamtzahl der

enthaltenen Pixel. Der Umfang des Partikels wird aus der Gesamtzahl der vorhandenen Ränder aller Pixel (Spalte „Randpixel“ der Tabelle „helle Pixel“) berechnet. Außerdem wird eine durchschnittliche Helligkeit des Partikels als arithmetisches Mittel der Helligkeitswerte aller Pixel des Partikels errechnet.

#### 5.1.3.4. Partikelverfolgung

Die Grundvoraussetzungen zur Partikelverfolgung sind gegeben, sobald alle Bilder einer Sequenz bearbeitet sind und alle Partikeldaten vorliegen. Das Ziel ist eine hohe Genauigkeit bei der Wiedererkennung von Bild zu Bild und eine Verfolgung über möglichst viele Schritte. Um dieses zu erreichen, werden Parameter definiert, die eine prozentuale Wahrscheinlichkeit ausdrücken, dass ein Partikel des vorherigen Bildes einem Partikel des aktuellen Bildes entspricht.

Es werden drei Parameter zur Bestimmung dieser Wahrscheinlichkeit definiert:

I) die Entfernung zwischen den beiden Partikeln:

Bei den mit dieser Methode beobachtbaren Partikeln gibt es erfahrungsgemäß eine untere Grenze von ca. 50 nm Durchmesser bei PACA-Nanokapseln. Diese Grenze ist nicht nur abhängig von der Beleuchtung der Partikel in einzelnen Bildern, sondern auch von der Ausleuchtung der Partikel, die über eine Mindestanzahl aufeinander folgender Bilder ausreichend sein muss. Die Spurverfolgung kann nur erfolgreich abgeschlossen werden, wenn eine Mindestanzahl an Schritten des einzelnen Partikels verfolgt werden kann. Die Standardeinstellung für eine erfolgreiche Spurverfolgung sind 33% der Sequenzlänge, bei 200 Bildern Sequenzlänge muss das Partikel mindestens über 66 Bilder und somit 65 Schritte verfolgbar sein.

Nur bei der Verwendung einer Lichtquelle mit noch höherer Intensität, beispielsweise Laser oder moderne LED-Leuchtmittel, können kleinere Partikel erfolgreich über viele Schritte verfolgt und ihre Größe ermittelt werden. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist das Streuvermögen der Grenzflächen. So können Goldkolloide, die eine wesentlich größere Lichtmenge in das Objektiv lenken, bis ca. 20 nm Durchmesser vermessen werden. Diese untere Grenze lässt sich im GUI für jede Probenart einstellen.

Durch die Einstellung eines erwarteten minimalen Radius für die Probe kann eine zu erwartende maximale mittlere Weglänge ( $\bar{S}(\max)$ ) der Partikel berechnet werden. Dazu wird die Gleichung zur Berechnung des hydrodynamischen Teilchenradius

(Gleichung 2.8) nach  $\overline{S}^2$  umgestellt. Durch Einsetzen des erwarteten minimalen hydrodynamischen Radius erhält man nach dem Ziehen der Wurzel den Wert  $\overline{S}(\max)$  :

$$\overline{S}(\max) = \sqrt{\overline{S}^2} = \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot \Delta}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot N_A \cdot R_H(\min)}} \quad (5.1)$$

mit:  $R_H(\min)$ = minimaler hydrodynamischer Teilchenradius

$R$  = allgemeine Gaskonstante

$T$  = thermodynamische Temperatur

$\Delta$  = Diffusionszeit der beobachteten Bewegungen

$\eta$  = Viskosität des Mediums

$N_A$  = Avogadrokonstante

$S$  = räumliche Verschiebung der Teilchen

$\overline{S}^2$  = Mittelwert der Quadrate der Einzelverschiebungen  $S$

Für alle Partikel, die eine räumliche Verschiebung  $S$  von bis zu  $2 \cdot \overline{S}(\max)$  von dem vorherigen Partikelmittelpunkt besitzen, wird ein Wahrscheinlichkeitsparameter(Entfernung) ( $Wp(E)$ ) von 1,0 festgesetzt, dass es dasselbe Partikel im Folgebild ist. Alle Partikel im Abstand zwischen  $2 \cdot \overline{S}(\max)$  und  $3 \cdot \overline{S}(\max)$  werden mit einem linear auf 0,0 abfallenden  $Wp(E)$  veranschlagt, dasselbe Partikel zu sein. Alle Partikel, die weiter als  $3 \cdot \overline{S}(\max)$  entfernt sind, werden für eine mögliche Spur nicht in Betracht gezogen.

$$Wp(E) = \begin{cases} 1,0 & \text{für } S < 2 \cdot \overline{S}(\max) \\ 1,0 - \left( \frac{S - 2 \cdot \overline{S}(\max)}{\overline{S}(\max)} \right) & \text{für } S \geq 2 \cdot \overline{S}(\max) \wedge S < 3 \cdot \overline{S}(\max) \\ 0,0 & \text{für } S \geq 3 \cdot \overline{S}(\max) \end{cases} \quad (5.2)$$

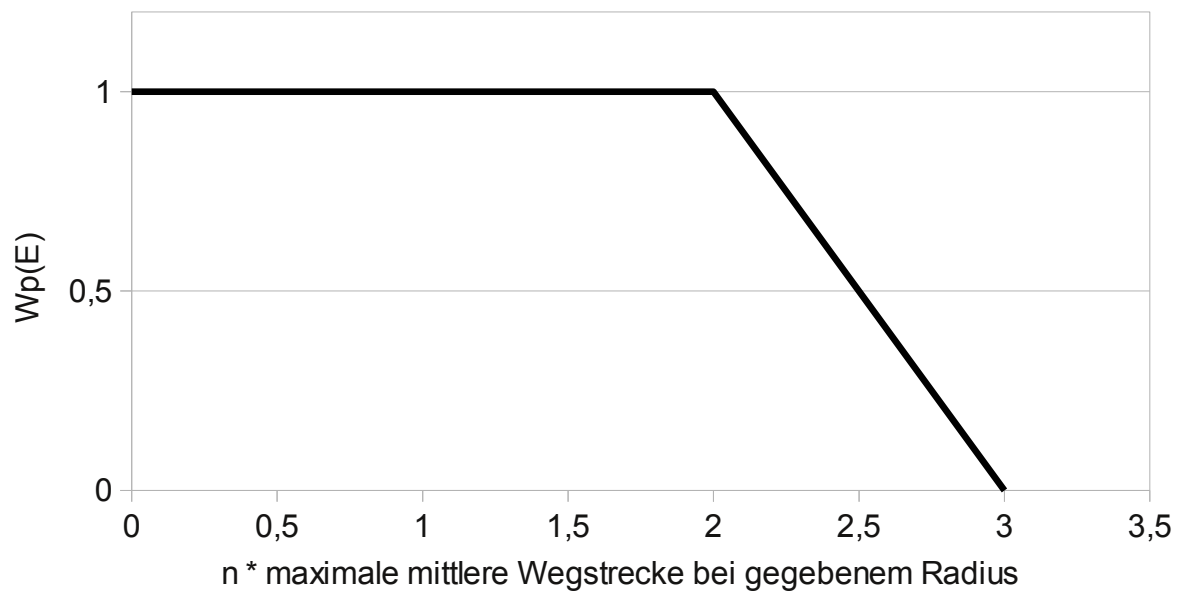


Abbildung 36: Wahrscheinlichkeitsparameter für eine Partikelpaarung bei steigendem Abstand

Diese indiskriminierende Wahrscheinlichkeit von 100% bis  $2 * \bar{S}(\max)$  spiegelt die gleich große Wahrscheinlichkeit einer Bewegung der maximalen Länge  $2 * \bar{S}(\max)$  wider, die in jede Raumrichtung erfolgen kann. Der Abfall innerhalb einer weiteren Länge  $\bar{S}(\max)$  auf 0% ist ein Sicherheitsrahmen, um eventuell vorhandene kleinere Partikel als erwartet verfolgen zu können.

II) der Quotient aus der Fläche und der durchschnittlichen Helligkeit der beiden Partikel:

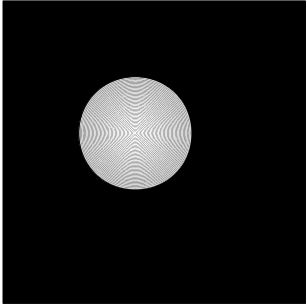
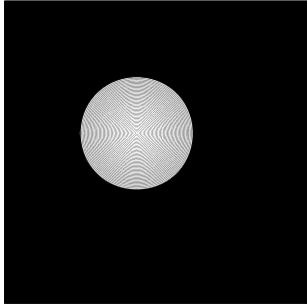
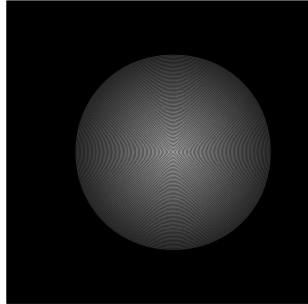
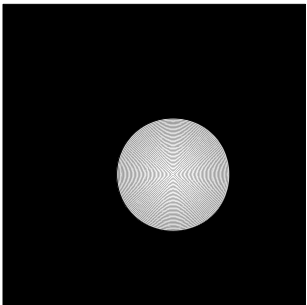
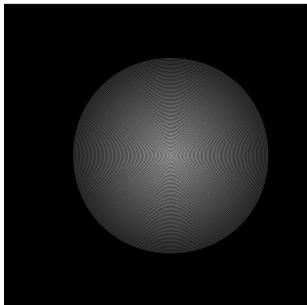
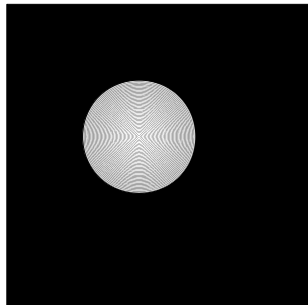
Als zweites Erkennungsmerkmal dient ein Wert, der aus Überlegungen zu den Änderungen der Partikelmerkmale Helligkeit und Fläche hervorgegangen ist:

$$Wp(F,H) = \frac{\text{Fläche}(P_{\text{Bild}n}) \cdot \text{durchschnittliche Helligkeit}(P_{\text{Bild}n})}{\text{Fläche}(P_{\text{Bild}n+1}) \cdot \text{durchschnittliche Helligkeit}(P_{\text{Bild}n+1})} \quad (5.3)$$

Dabei werden die Änderungen in drei Szenarien beobachtet:



Tabelle 6: Beispiele der Änderung von Fläche und Helligkeit eines Partikels<sup>1</sup>

	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
Bild n			
Bild n+1			
	$\frac{\text{Fläche}(P_{\text{Bild } n})}{\text{Fläche}(P_{\text{Bild } n+1})} = 1$ $\frac{\bar{\varnothing} \text{ Helligkeit}(P_{\text{Bild } n})}{\bar{\varnothing} \text{ Helligkeit}(P_{\text{Bild } n+1})} = 1$	$\frac{\text{Fläche}(P_{\text{Bild } n})}{\text{Fläche}(P_{\text{Bild } n+1})} < 1$ $\frac{\bar{\varnothing} \text{ Helligkeit}(P_{\text{Bild } n})}{\bar{\varnothing} \text{ Helligkeit}(P_{\text{Bild } n+1})} > 1$	$\frac{\text{Fläche}(P_{\text{Bild } n})}{\text{Fläche}(P_{\text{Bild } n+1})} > 1$ $\frac{\bar{\varnothing} \text{ Helligkeit}(P_{\text{Bild } n})}{\bar{\varnothing} \text{ Helligkeit}(P_{\text{Bild } n+1})} < 1$

Im ersten Szenario verbleibt ein Partikel in der Beobachtungsebene und führt nur Bewegungen in x- und y-Richtung aus. Die Fläche und die durchschnittliche Helligkeit des Partikels bleiben von Bild 1 nach Bild 2 näherungsweise gleich. In den Szenarien zwei und drei verlässt ein Partikel die Beobachtungsebene bzw. wandert in diese ein. Sobald sich ein Partikel außerhalb der Beobachtungsebene befindet, wird er nicht mehr scharf in der Bildebene des Mikroskops dargestellt. Dadurch vergrößert sich die Projektion des Partikels, die abgebildete Fläche wird vergrößert dargestellt und die durchschnittliche Helligkeit wird verringert. Dabei zeigt sich, dass die Änderungen der Fläche und der durchschnittlichen Helligkeit der Partikel gemäß dem in Gleichung 5.3 vorgestellten Quotienten näherungsweise 1 entsprechen, sofern es dasselbe Partikel ist. Werden Partikel mit gleichen Flächen aber stark unterschiedlichen Helligkeiten oder gleichen Helligkeiten und stark differierenden Flächen miteinander verglichen, so erhält man einen Quotienten  $\gg 1$  oder  $\ll 1$ .

<sup>1</sup> Die hier exemplarisch aufgezeigten Veränderungen in Helligkeit und Fläche des Partikels wurden zur Verdeutlichung stark übertrieben dargestellt.

III) der Quotient aus den „Rundheiten“ der beiden Partikel:

Bei diesem Parameter liegt das Augenmerk auf dem Zusammenhang von Fläche und Form des Partikels. Die sogenannte „Rundheit“ eines Partikels bezeichnet den Quotienten aus dem Umfang der gegebenen Fläche, wenn das Partikel ideal rund wäre und dem realen Umfang des Partikels. Dazu wird der Umfang des als ideal rund angenommenen Partikels aus der gemessenen Fläche ermittelt:

Fläche A eines Kreises:

$$A = \pi \cdot r^2 \Leftrightarrow r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (5.4)$$

Umfang U eines Kreises:

$$U = 2 \cdot \pi \cdot r \Rightarrow U_{\text{ideal}} = 2 \cdot \sqrt{(A \cdot \pi)} \quad (5.5)$$

Der Quotient

$$\text{Rundheit} = \frac{U_{\text{ideal}}}{U_{\text{real}}} \quad (5.6)$$

wird ausschließlich im Falle eines perfekt runden Partikelabbildes 1 und in allen anderen Fällen  $< 1$ . Als Wahrscheinlichkeitsparameter wird auch hier der Quotient der Rundheiten verwendet:

$$Wp(R) = \frac{\text{Rundheit des Partikelabbildes(Bild } n)}{\text{Rundheit des Partikelabbildes(Bild } n+1)} \quad (5.7)$$

Dieser Wert kann zur Bestimmung und Wiedererkennung eines unregelmäßig geformten oder teilweise verdeckten Partikels verwendet werden. Zudem kann er in späteren Programmversionen zur Detektion von Partikelkollisionen und -ablösungen beziehungsweise optischen Überschneidungen herangezogen werden.

Pro möglichem Partikelpaar von Bild n zu Bild n+1 werden diese drei Wahrscheinlichkeitsparameter der Partikelerkennung berechnet. Sie werden multipliziert und der daraus entstandene Zahlenwert in einer Tabelle abgelegt.

Tabelle 7: Beispiel der multiplizierten Wahrscheinlichkeitsparameter von Bild n (11 Partikel, vertikal) zu Bild n+1 (11 Partikel, horizontal)

Partik. nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,8177	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0,8079	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0,0076	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0,9226	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0,7985	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0,8905	0	0,142	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0,7818	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0,7006	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0,8567	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,8332	0

In der vorangegangenen Tabelle erkennt man, dass die Partikelpaare bezüglich der verwendeten und multiplizierten Wahrscheinlichkeitsparameter zwischen 0,9226 und 0,0076 bewertet werden. Alle mit 0 bewerteten Partikelpaarungen wurden von mindestens einem der Wahrscheinlichkeitsparameter ausgeschlossen, zumeist  $W_p(E)$  aufgrund einer zu großen Distanz zwischen den Partikelmittelpunkten. Diese Tabelle wird dann nach den Partikelpaarungen mit den höchsten Wahrscheinlichkeiten abge- sucht. Wahrscheinlichkeiten kleiner als 0,1 werden ignoriert. Bei den möglichen Partikelpaarungen 7/5 ( $W_p = 0,8905$ ) und 7/7 ( $W_p = 0,142$ ) wird die erste, wahrscheinli- chere Paarung gewählt, da hier die Wahrscheinlichkeit für eine korrekte Paarung hö- her ist. Nach der Normierung resultiert eine Tabelle, in der die bestmöglichen Parti- kelpaarungen von Bild n nach Bild n+1 gespeichert werden.

Tabelle 8: Beispiel von Partikelpaarungen mit normierten Wahrscheinlichkeiten

Platz	Partikelnr. Bild n	Partikelnr. Bild n+1	Wahrscheinlichkeit
1	5	3	1,000000
2	7	5	0,965267
3	10	9	0,928661
4	11	10	0,903124
5	1	1	0,886289
6	2	2	0,875687
7	6	4	0,865513
8	8	6	0,847441
9	9	8	0,759439

Für jedes Bildpaar n und n+1 wird eine Tabelle mit Partikelpaarungen angelegt. Diese ist die Grundlage für die Rekonstruktion der individuellen Partikelbewegungen während der gesamten Sequenz.

#### 5.1.4. Partikelverfolgung, Berechnung der Partikelradien und Histogrammerstellung

Die Tabellen mit den Partikelpaarungen pro Bildpaar werden schrittweise nach den passenden Partikelkombinationen (bspw.: 5/3, 3/4, 4/3, 3/4 ... -> 5,3,4,3,4,...) abge- sucht und zu Spuren über die gesamte Sequenz zusammengestellt:

Tabelle 9: Beispiel von zu Spuren (vertikal) zusammengestellten Partikelnummern pro fortlaufender Bildnummer (horizontal)

Bildnr. Spurnr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	...
0	5	3	4	3	4	3	3	5	3	4	4	3	3	3	...
1	7	5	8	7	8	7	6	8	7	9	8	7	8	8	...
2	10	9	11	10	11	10	8	10	12	14	10	11	10	10	...
3	11	10	12	11	12	11	9	11	13	15	11	12	11	11	...
4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	...
5	2	2	2	2	3	2	2	4	2	2	3	2	2	2	...
6	6	4	5	4	5	4	4	6	4	5	5	4	5	5	...
7	8	6	9	6	9	8	5	7	6	8	7	6	7	7	...
8	9	8	10	8	10	9	7	9	9	12	9	9	9	9	...
9	0	0	7	5	7	6	0	0	0	0	0	0	0	0	...
10	0	0	0	0	6	5	0	0	0	0	0	0	0	0	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Die Spuren werden schrittweise verfolgt und die zu der Partikel- und Bildnummer zugehörigen x- und y-Koordinaten werden aus den in Punkt 4) ermittelten Partikeldaten paarweise ausgelesen. Sobald ein Partikel im nachfolgenden Bild nicht mehr detektiert (entspricht einem Wert von 0 in der Partikelspurenliste) werden kann, endet die Spur. Alle von dem Partikel zurückgelegten Strecken werden anhand der relativen x-/y-Verschiebung berechnet und aufaddiert. Diese Gesamtstrecke und die dafür benötigte Zeit werden in Gleichung 2.8 eingesetzt und ein hydrodynamischer Partikelradius in erster Näherung berechnet. Um eine höhere Genauigkeit der Partikelgrößenberechnung erreichen zu können, wird eine Mindestschrittzahl festgelegt. Erst ab dieser Zahl an Schritten, als Standard werden 33% der gesamten Bildanzahl eingestellt, gilt das Partikel als ausreichend lang beobachtet, um die Größe hinreichend genau berechnen zu können.

#### 5.1.4.1. Iterative Nordlundkorrektur der hydrodynamischen Radien

Aufgrund des geringen Abstandes zwischen den beobachteten Partikeln und den Wänden der Beobachtungskammer erfährt das Partikel eine Verringerung der Geschwindigkeit aufgrund des Newtonschen Geschwindigkeitsgefälles. Dieser auf dem

relativen Anstieg der Viskosität in der Nähe der Wände beruhende Effekt muss durch den in Gleichung 2.17 vorgestellten iterativen Ansatz korrigiert werden.

#### 5.1.4.2. Radian zu Größenhistogrammen zusammenstellen

Alle berechneten Partikelradien werden innerhalb einer fortlaufenden Tabelle gesichert. Aus dieser Tabelle wird anschließend ein Größenhistogramm erstellt, indem die Anzahl der Partikel pro 10 nm breitem Größenbereich bestimmt wird. Dieses Histogramm wird zunächst nur als Datensatz im Hauptspeicher gehalten, um nach der anschließenden Fit-Funktion grafisch dargestellt zu werden.

Tabelle 10: Beispiel einer Umsetzung von einzelnen Partikelradien in ein Größenhistogramm

Fortlaufende Nummer	Partikelradius [nm]		Mittelwert des Größenbereiches (+/- 5nm) [nm]	Anzahl der Partikel
1	97,4		5	0
2	105,4		15	0
3	106,8		25	0
4	107,2		35	0
5	108,7		45	0
6	108,7		55	0
7	109,7		65	0
8	111,5		75	0
9	112,1		85	0
10	114,2		95	1
11	116,7		105	6
12	119,2		115	5
13	120,8		125	6
14	121,4		135	5
15	123,8		145	4
16	124,3		155	1
17	126,3		165	0
18	128,6		175	0
19	130,2		185	1
20	134,8		195	1
21	135,8		205	0
22	136,3		215	0
23	136,8		225	1
24	141,3			
25	143,6			
26	146,0			
27	146,8			
28	155,9			
29	183,7			
30	194,5			
31	224,0			

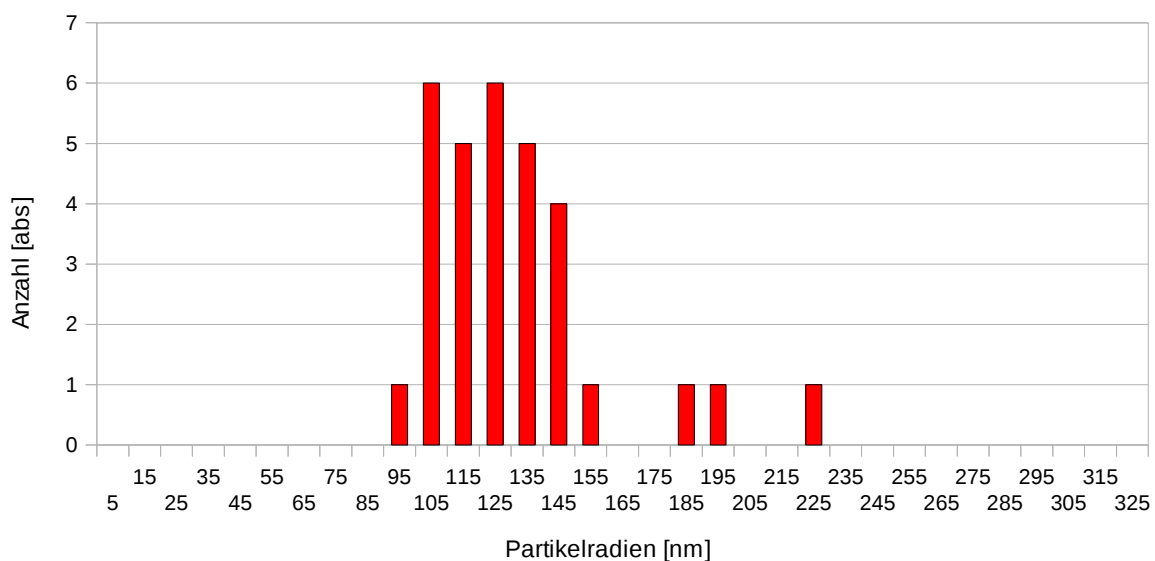


Abbildung 37: Beispiel eines Größenhistogramms mit 10 nm Schrittweite

#### 5.1.4.3. Fit-Prozedur mit der Bibliothek „Gnu Scientific Library“

Die Bibliothek GSL („Gnu Scientific Library“) bietet eine nichtlineare Anpassungsfunktion der kleinsten Quadrate („nonlinear least squares fitting“). Dabei wird die Funktion, die an die Daten angepasst werden soll, nach den zu variierenden Variablen abgeleitet. Durch das schrittweise Einsetzen geeigneter x-Werte wird die Übereinstimmung mit den realen Daten geprüft. Für jedes x-/y-Wertepaar wird die Funktionscharakteristik der einfach nach den jeweiligen Fit-Parametern abgeleiteten Grundfunktion geprüft. Dazu wird eine Variation der Werte jedes Fit-Parameters durchgeführt und die Veränderung des daraus berechneten y-Wertes bezüglich des Erwartungswertes der realen Daten abgeglichen. Ist diese Berechnung erfolgreich, ergibt sich eine Werteschar für die Fit-Parameter, mit denen die anzupassende Funktion eine größtmögliche Nähe zu den realen Daten aufweist. Die Summe der quadrierten Abweichungen zwischen dem Realdatensatz und der Fit-Funktion ist dabei minimal („least squares fit“).

In dieser Arbeit wird, wie in vorangegangenen Arbeiten<sup>[3–5, 10]</sup>, eine Gauß-Funktion zur Beschreibung der Partikelradienverteilung verwendet:



$$Y(x) = y_0 + \frac{A}{\sqrt{\frac{\pi}{2} * w}} * e^{-2 * \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (5.8)$$

mit:  $y_0$  = Basislinie

$A$  = Fläche

$x_c$  = Erwartungswert

$w = 2 * \sigma$

Diese wird nach den 4 Variablen bzw. Fit-Parametern  $y_0$ ,  $A$ ,  $x_c$  und  $w$  abgeleitet:

$$\frac{Y(x)}{dA} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2} * w}} * e^{-2 * \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (5.9)$$

$$\frac{Y(x)}{dx_c} = \frac{2 * x - 4 * x_c}{w^2} * \frac{A}{\sqrt{\frac{\pi}{2} * w}} * e^{-2 * \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (5.10)$$

$$\frac{Y(x)}{dw} = -\frac{1}{w} + \frac{4 * (x - x_c)^2}{w^3} * \frac{A}{\sqrt{\frac{\pi}{2} * w}} * e^{-2 * \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (5.11)$$

$$\frac{Y(x)}{dy_0} = 1 \quad (5.12)$$

Zusammen mit den optimalen Fit-Parametern wird das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für diesen Fit ausgegeben.

### 5.1.5. Darstellung der Rohdaten, der Fit-Funktion und der wichtigsten Parameter

Alle wichtigen Daten der Partikelerkennung werden als Textdatei ausgegeben. Neben den Parametern der Datenaufnahme werden auch die Daten der Fit-Funktion, sowie die Histogrammdaten und alle berechneten Partikelradien aufgeführt.

```

ANT-Histogramm;2014;09;18;20;50;12
Another Nanoparticle Tracking (ANT) [Version: 0.4.184.994]
Sequenz;5;(von 5, Modus: Batch/Datei)
Bilder pro Sequenz;300
Mindestanzahl Schritte;99
Anz. Partikel im Histogramm;1034
Gesamtpartikelzahl;3538
Hellschwelle;155
MKF[px/mm];4530,000000
min.Radius[nm];30,000000
Gausskernel;5
GaussSigma;0,833333
Temperatur[°C];23,200000
Schichtdicke[µm];6,000000

Gaussfit;Funktion;y(x) = y0 + (A * wurzel(2.0/PI()) / w) *
    exp(-2 * ( ((x-xc)/w)*((x-xc)/w) ))
mit;y(x) = Partikelanzahl(Radius);y0 = Abstand zur Achse;A =
    Flaeche unter der Gaussfunktion;w = 2*Sigma;xc =
    Verschiebung zur x-Achse = mittlerer Partikelradius [nm]
y0(Wert);2,63780;y0(Fehler);0,89352
A(Wert);7171,03857;A(Fehler);2303,63572
w(Wert);30,26684;w(Fehler);1,20171
xc(Wert);123,46238;xc(Fehler);1,18456
R^2;0,93648
ChiSq/DoF;73,41263

```

Das Histogramm und die Fit-Funktion werden zusätzlich grafisch dargestellt. Dafür wird das externe Programm „gnuplot“ verwendet<sup>[111]</sup>. Das Programm kann Daten aus

vielfältigen Quellen (Funktionen, Datenreihen, zwei oder mehrdimensionale Tabellen) auf beliebige Weise darstellen.

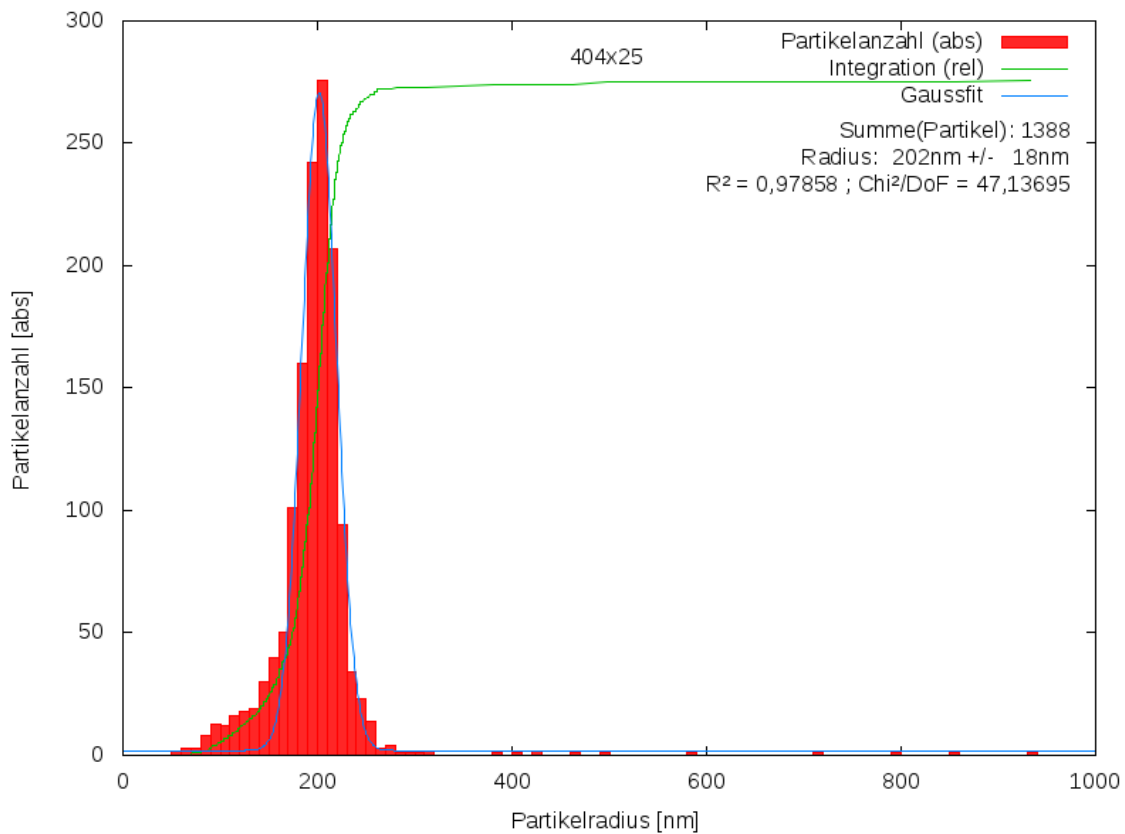


Abbildung 38: Beispiel eines Größenhistogramms

Die Gesamtauswertung erfolgt nach jeder Aufnahmesequenz, die Datenaufnahme kann so lange fortgesetzt werden, bis die gewünschten Qualitätsparameter, beispielsweise die Anzahl der Partikel oder ein ausreichend hohes Bestimmtheitsmaß, erreicht sind.

## 5.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Gegenüberstellung der vorhandenen Analysesoftware zeigt, dass mit der hier erfolgten Verbesserung der Datenakquise und -auswertung deutlich schnellere Messungen durchgeführt werden.

Tabelle 11: Vergleich der Analysesoftware, verwendete Bildgröße, Bildanzahl und Messsequenzanzahl

Analysesoftware:	<b>DNM</b>	<b>DNM (SB)</b>	<b>DNM (SB + JL)</b>	<b>ANT</b>
Bildgröße in [px]	240 x 240	240 x 240	472 x 472	1024 x 768
Bildgröße in [ $\mu\text{m}^2$ ]	38,1 x 38,1	38,1 x 38,1	67,8 x 67,8	120,7 x 90,5
Bildanzahl pro Messsequenz	218	218	55	300
Messsequenzen pro Auswertung	30	30	30	5

Wie in Tabelle 11 ersichtlich ist, wird in der neuen Methodik ein größerer Bildausschnitt als bei der vorherigen Methode verwendet. Dementsprechend kann die Zahl der Messsequenzen pro Auswertung verringert werden, da ausreichend Partikel für ein interpretierbares Histogramm gefunden werden.

Tabelle 12: Vergleich der Analysesoftware, Akquise- und Auswertedauer

Analysesoftware	<b>DNM</b>	<b>DNM (SB)</b>	<b>DNM (SB+JL)</b>	<b>ANT</b>
erfolgreich verfolgte Partikel	200 - 400	200 - 400	400 - 1000	500 - 2000
Akquisedauer [h:mm]	1:00	1:00	0:30	0:02
Auswertungsdauer [h:mm]	5:00	2:00	2:00	0:10

Die Auswirkung auf den Zeitbedarf einer vollständigen Messung sind in Tabelle 12 aufgeführt. Eine vollständige Messung der Partikelgrößenverteilung kann in weniger als 15 Minuten durchgeführt werden. Es ist somit möglich, Proben von Partikeldispersionen in wesentlich geringeren Zeitabständen als zuvor zu untersuchen.

### 5.2.1. Vermessung von Partikelstandards

Zur Bestimmung von Strecken im computerverarbeiteten mikroskopischen Bild ist es nötig, den Umrechnungsfaktor zwischen der digitalen Einheit Pixel und der Längeneinheit Meter zu bestimmen. Die Umrechnungsfaktoren für die verschiedenen Objek-

tive werden anhand der Vermessung von zwei Polystyrol-Partikelstandards mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern bestimmt. Dabei wird anhand einer in das mikroskopische Bild eingebrachten Mikrometerskala ein vorläufiger Umrechnungsfaktor pro Objektiv bestimmt. Der Umrechnungsfaktor kann direkt aus dem Verhältnis Anzahl der Pixel pro Längeneinheit bestimmt werden.

Anschließend werden die angenäherten mittleren hydrodynamischen Radien als Basis für eine mathematische Berechnung der passenden Umrechnungsfaktoren verwendet. In der Gleichung zur Berechnung des hydrodynamischen Radius (Gleichung 2.8) ist der Umrechnungsfaktor als Faktor der Einzelverschiebung  $\bar{S}$  enthalten. Die hydrodynamischen Radien ( $R_H$ ) und die Umrechnungsfaktoren sind gemäß der folgenden Gleichung voneinander abhängig:

$$\frac{R_H(\text{ist})}{R_H(\text{soll})} = \frac{\text{Umrechnungsfaktor(Mikrometerskala)}^2}{\text{Umrechnungsfaktor(Partikelstandard)}^2} \quad (5.13)$$

Anhand der bekannten realen Radien der Partikelstandards, den vorläufigen Partikelradien unter Nutzung der Mikrometerskala und der Gleichung 5.13 erfolgt die Kalibrierung des Systems. Die berechneten Umrechnungsfaktoren werden durch erneute Messungen der Partikelstandards verifiziert.

Tabelle 13: mittlere hydrodynamische Radien ( $R_H$ ) nach Korrektur der Umrechnungsfaktoren; PS240: Polystyrolpartikel Durchmesser 240 nm; PS404: Polystyrolpartikel Durchmesser 404 nm

Objektiv:	10x	20x	25x	40x
Umrechnungsfaktor (Partikelstandard)	1840 px/mm	3650 px/mm	4530 px/mm	7300 px/mm
$R_H$ (PS240)	127 nm	120 nm	122 nm	127 nm
$2\sigma$	20 nm	22 nm	22 nm	18 nm
Partikelanzahl	1192	906	320	101
$R_H$ (PS404)	191 nm	197 nm	202 nm	202 nm
$2\sigma$	30 nm	30 nm	28 nm	36 nm
Partikelanzahl	401	308	152	52

Bei der Vermessung der Partikelstandards ergeben sich leichte Abweichungen zwischen dem erwarteten und dem berechneten hydrodynamischen Radius. Diese be-

trugen beim 240 nm Partikelstandard +6%, +0%, +2% und +6% und bei dem 404 nm Partikelstandard -5%, -2%, 0% und 0%.

Bei der 10fachen Vergrößerung schafft es die Software derzeit nicht die Partikel genau genug zu verfolgen. Die Bestimmung der mittleren Verschiebung ist bei dieser Auflösung des mikroskopischen Bildes nicht genau genug um eine genauere Berechnung des hydrodynamischen Radius zu erzielen. Bei der Verwendung des 40fach Objektives ist die Messung für den Einsatz hinreichend genau. Die Zahl der gefundenen Partikel liegt bei der Verwendung von 5 Sequenzen für die Messung jedoch deutlich unter den erwünschten 500 erfolgreich vermessenen Partikeln für ein aussagekräftiges Histogramm. Der verwendete Bildausschnitt ist bei der Verwendung eines 40fach Objektives so klein, dass viel mehr Sequenzen vermessen werden müssen und dementsprechend die Messdauer pro Probe deutlich ansteigt.

Die Messungen unter Verwendung der 20- und 25fach Objektive stimmen am besten mit den Partikelstandards überein. Die Abweichungen der berechneten hydrodynamischen Radien zu den tatsächlichen Partikelradien liegen unterhalb der für die Partikelstandards angegebenen Standardabweichung von  $\pm 6\text{ nm}$ .

Aufgrund dieser Erkenntnisse werden für die Messungen in dieser Arbeit die Vergrößerungen 20fach und 25fach verwendet. Im Rahmen der Messgenauigkeit des Systems ist die Abweichung bei den mittleren Vergrößerungen ausreichen klein. In allen weiteren Messungen der hydrodynamischen Radien werden die anhand der Partikelstandards bestimmten Umrechnungsfaktoren entsprechend der Tabelle 13 verwendet.

### 5.2.2. Vermessung von gemischten Partikelstandards

Die Vermessung von gemischten Partikelstandards ist ein sehr effektiver Test, ob eine individuelle Partikelverfolgung oder eine über das gesamte Partikelensemble mittelnde Methode verwendet wird. Die beiden verwendeten Partikelstandards müssen einen von der Messmethode abhängigen minimalen Abstand der Radien aufweisen, damit die beiden näherungsweise Gauß-verteilten Partikelgrößenverteilungen als zwei unterschiedliche Partikelprägungen erkennbar sind. Aus diesem Größenunterschied und der Standardabweichung der Peaks hat *Ashman et al*<sup>[112]</sup> einen Faktor („Ashman's D“) abgeleitet:

$$D = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sqrt{0,5 * (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \quad (5.14)$$

mit: D = Verteilungsseparationsfaktor

$\mu$  = Mittelwert der Gauß-Verteilung

$\sigma$  = Standardabweichung der Gauß-Verteilung

Sobald  $D > 2$  ist gelten die beiden Verteilungen als eindeutig separiert. Die in Tabelle 13 vorliegenden Daten zeigen, dass eine ausreichend hohe Genauigkeit der Messmethode gegeben ist. Der Faktor für die verschiedenen Vergrößerungen beträgt  $D(10x) = 5,0$ ,  $D(20x) = 5,8$ ,  $D(25x) = 6,5$  und  $D(40x) = 5,3$ . Damit können in einer Mischung der Partikelstandards PS240 und PS404, basierend auf den Einzelmessungen, die einzelnen Größenfraktionen identifiziert werden.

Die Überprüfung findet anhand von konzentrationsäquivalenten Mischungen der zuvor genannten Partikelstandarddispersionen statt. Die Auswertung des Histogramms unter der Annahme einer bimodalen Partikelgrößenverteilung wird durch eine zusätzliche Software (QtiPlot Version 0.9.8.9<sup>[113]</sup>) durchgeführt. Beide Peaks können eindeutig separiert werden:

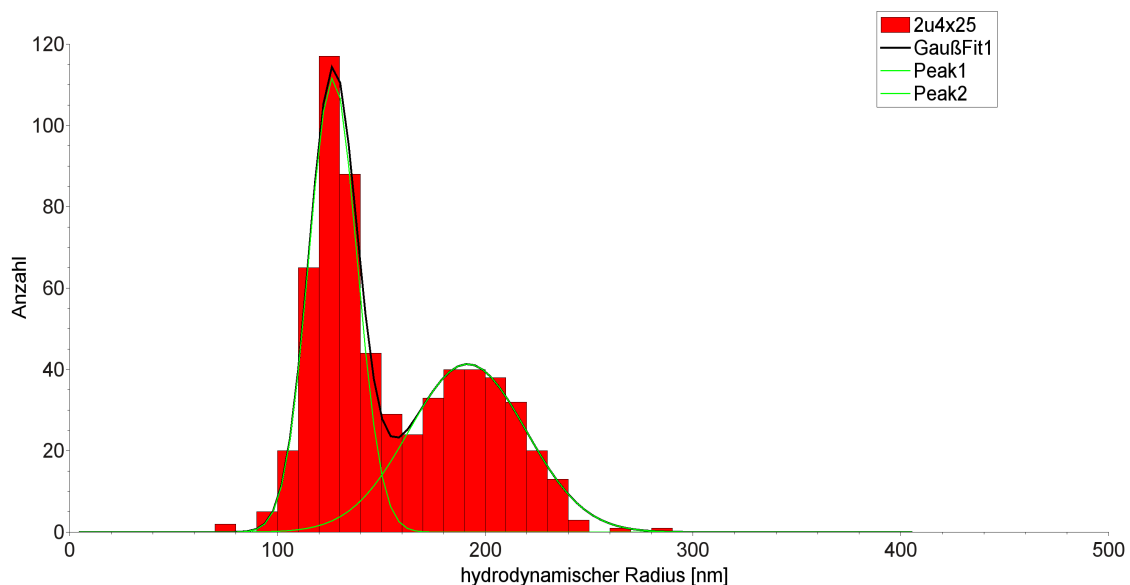


Abbildung 39: FIT eines Histogramms einer konzentrationsäquivalenten Mischung von Partikelstandarddispersionen mit 240 nm und 404 nm Polystyrolpartikeln

Die FIT-Funktion aus zwei überlagerten Gauß-Funktionen gibt die realen Bedingungen der Partikelgrößenverteilung des Histogramms in Abbildung 39 gut wieder. Das Verhältnis der beiden Flächen der Funktionen „Peak1“ und „Peak2“ beträgt 53% zu 47%.

Für die Gauß-Funktion „Peak1“, die die Partikelfraktion mit einem hydrodynamischen Radius von 120 nm abbildet, wird ein mittlerer hydrodynamischer Radius von 127 nm und eine Peakbreite ( $2\sigma$ ) von 23 nm berechnet. Die Daten für die Gauß-Funktion „Peak2“ betragen 192 nm für den hydrodynamischen Radius und 56 nm für die Peakbreite ( $2\sigma$ ). Beide Berechnungen zeigen eine akzeptable (+6% bezüglich der 240 nm Partikelfraktion und -5% bezüglich der 404 nm Partikelfraktion) Korrelation mit den realen Partikelgrößen.

Anhand der Verfolgung einzelner Partikel über eine ausreichend große Anzahl an Schritten können auch Partikelspezies mit nahe beieinander liegenden Partikelradien differenziert bestimmt werden. Die Methode erweist sich als ausreichend genau und hinreichend schnell um Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung einer Dispersion nachweisen zu können.



## 6. PACA-Nanokapseln

Zunächst werden mechanische Eigenschaften von Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln und den Probenträgern mittels rasterkraftmikroskopischer Untersuchungen ermittelt. Dazu gehören das als Phasenverschiebung der Cantileverschwingung messbare viskoelastische Verhalten, sowie die Stabilität der Kapselwände, welche anhand von Eindrücktests mit der Cantileverspitze bestimmt werden. Diese Basisdaten werden bei den folgenden Untersuchungen von Metalloberflächen mit eingebetteten Kapseln (Kapitel 7) verwendet, um zwischen organischem und metallischem Material unterscheiden zu können.

Im zweiten Teil des Kapitels wird die Stabilität von Nanokapsel-Galvanikbaddispersio-  
nen bezüglich der Belastungsfaktoren Temperatur, Ionengehalt, pH-Wert und Stromfluss bestimmt. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wird die Badzusammensetzung optimiert, um die Kapseldispersionsstabilität für die gesamte Dauer des galvanischen Prozesses gewährleisten zu können. Ein geschlossenes, homogenes Schichtbild als Resultat der galvanischen Nickel-Nanokapsel-Abscheidung ist das Ziel der Badoptimierung.

### 6.1. Ergebnisse

#### 6.1.1. Viskoelastisches Verhalten von vereinzelt Nanokapseln

Ein Tropfen einer dialysierten PACA-Nanokapseldispersion, dargestellt wie in Kapitel 4.3 beschrieben, wird auf eine Glasplatte aufgebracht. Nach dem Verdunsten des Dispersionsmittels bleiben Nanokapseln auf der Glasoberfläche zurück. Diese auf der Glasoberfläche aufliegenden Nanokapseln werden mit einem AFM abgerastert. Das Höhenprofil wird aufgenommen, um die Größe der Kapseln zu bestimmen. Die Phasenverschiebung kann verwendet werden, um Materialien mit unterschiedlichen viskoelastischen Eigenschaften, wie es bei Nanokapseln und Glas erwartet wird, unterscheiden zu können.

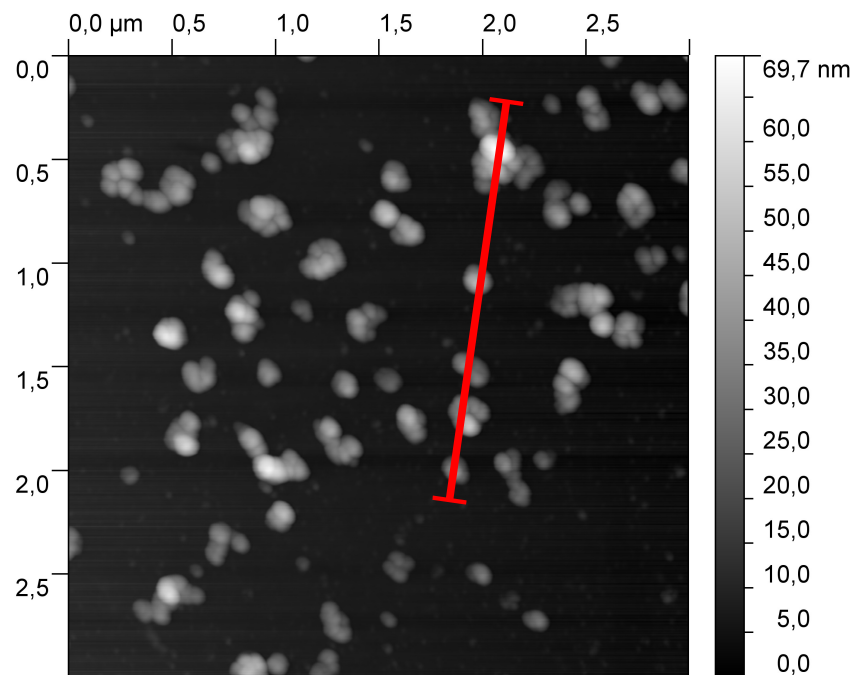


Abbildung 40: PACA-Nanokapseln auf Glas, helligkeitscodierte Darstellung der Höhe

In Abbildung 40 treten die PACA-Nanokapseln als Erhebungen, deren Höhe helligkeitscodiert ist, auf der Glasfläche hervor. Die Kapseln liegen sowohl einzeln als auch agglomeriert vor. Ausgetretenes Öl ist auf der Glasoberfläche nicht zu erkennen, die Kapselwände können somit als stabil und dicht angesehen werden. Das eingezeichnete exemplarische Höhenprofil, als Höhenschnitt in Abbildung 41 hinterlegt, zeigt Kapselhöhen von 30 bis 65 nm.

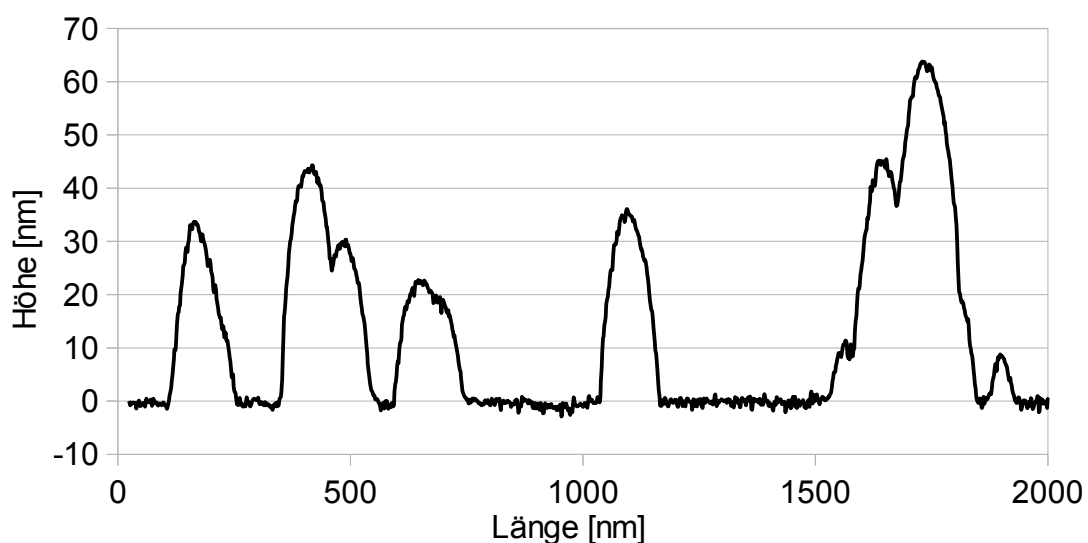


Abbildung 41: Höhenprofilschnitt von PACA-Nanokapseln auf Glas

Da die Kapseln nicht mehr dispergiert vorliegen, sondern auf der Glasoberfläche aufliegen, haben sie eine linsenförmige Struktur angenommen. Am Beispiel der Kapsel bei 200 nm Länge des Profilschnitts (Abbildung 41) ist dieser Effekt deutlich zu erkennen. Die Kapsel hat bei einer Höhe von 34 nm eine Breite von 85 nm.

Die gleichzeitig gemessene Phasenverschiebung der Cantileverschwingung wird in Abbildung 42 dargestellt. Die Glasoberfläche verursacht eine durchschnittliche Phasenverschiebung von ca. 50 Grad, die PACA-Nanokapseln eine mittlere Verschiebung von 70 bis 80 Grad. Die Darstellung der Phasenverschiebung der abgerasteren Oberfläche zeigt deutlich das sehr unterschiedliche viskoelastische Verhalten von der harten Glasoberfläche und den weichen PACA-Nanokapseln.

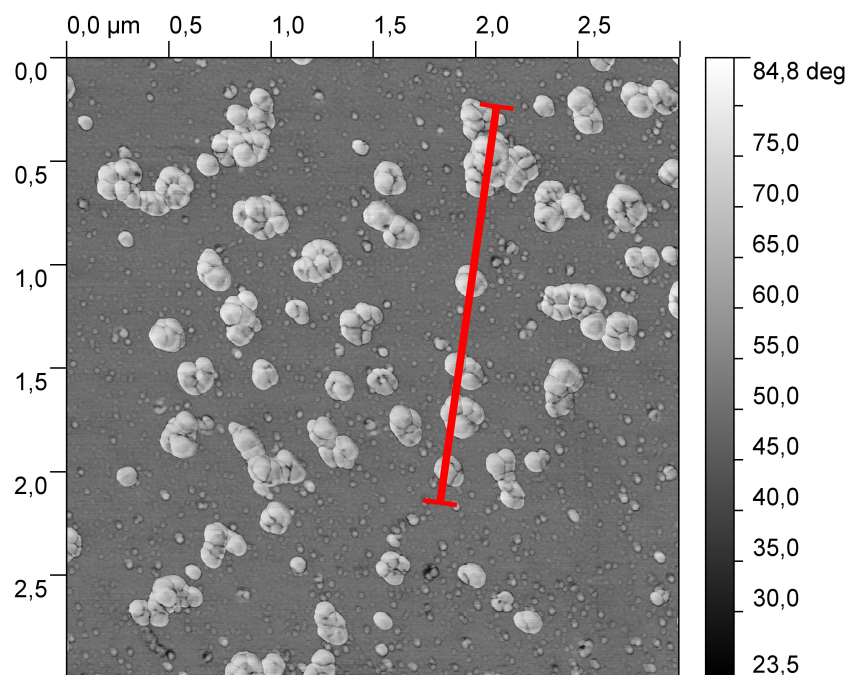


Abbildung 42: PACA-Nanokapseln auf Glas, helligkeitscodierte Darstellung der Phasenverschiebung

In dieser Abbildung wurde, wie zuvor im Höhenprofil, ein Schnitt durch das Profil der Phasenverschiebung erstellt. Die Kapseln sind deutlich an der stärkeren Phasenverschiebung im Vergleich zum Untergrund zu erkennen. Die Änderung der Phasenverschiebung tritt abrupt mit dem Übergang der Cantileverspitze vom harten Glasuntergrund zu den weichen Nanokapseln auf. Beide Materialien können anhand einer sprunghaften Differenz in der Phasenverschiebung von 20 Grad deutlich unterschieden werden.

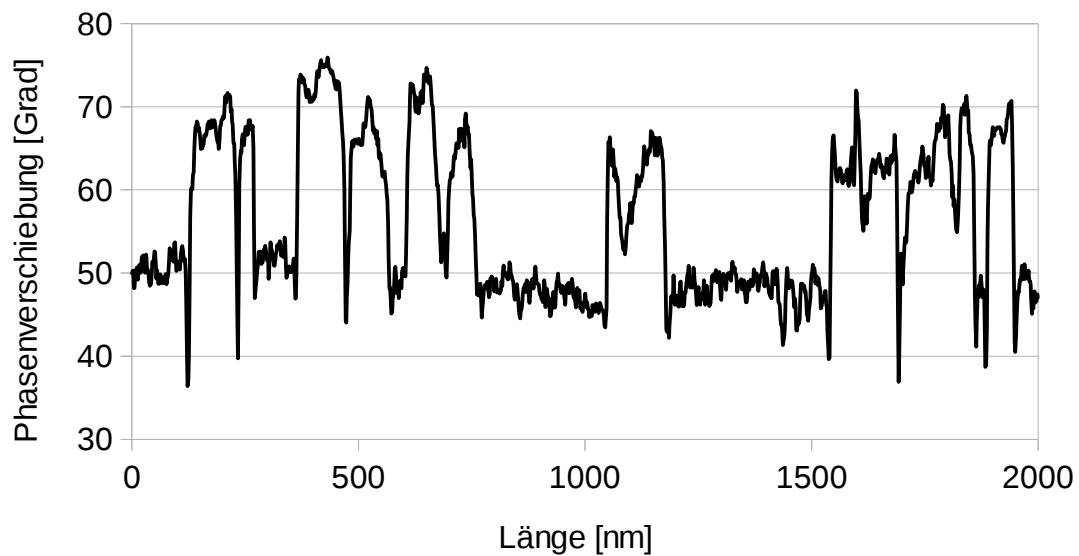


Abbildung 43: Profilschnitt der Phasenverschiebung bei PACA-Nanokapseln (+ 70 Grad) und Glasoberfläche (+ 50 Grad)

Wie am Beispiel der Nanokapsel bei der Länge 200 nm in der Abbildung 43 sehr deutlich zu sehen ist, ändert sich der Messwert nicht kontinuierlich sondern sprunghaft von 50 Grad auf ca. 70 Grad.

### 6.1.2. Mechanische Stabilität von einzelnen Nanokapseln

Zur Bestimmung der mechanischen Stabilität der Kapseln werden Eindrücktests an PACA-Nanokapseln durchgeführt. Ein Tropfen einer dialysierten Kapseldispersion wird auf eine Glasplatte aufgebracht, das Dispersionsmittel verdunstet und die trocken gefallen Kapseln können direkt mittels Rasterkraftmikroskopie vermessen werden. Die Kapseln werden vor und nach dem Eindrücktest im Höhenprofil vermessen, um eine Verformung der Kapselwand durch den Eindrücktest nachzuweisen.

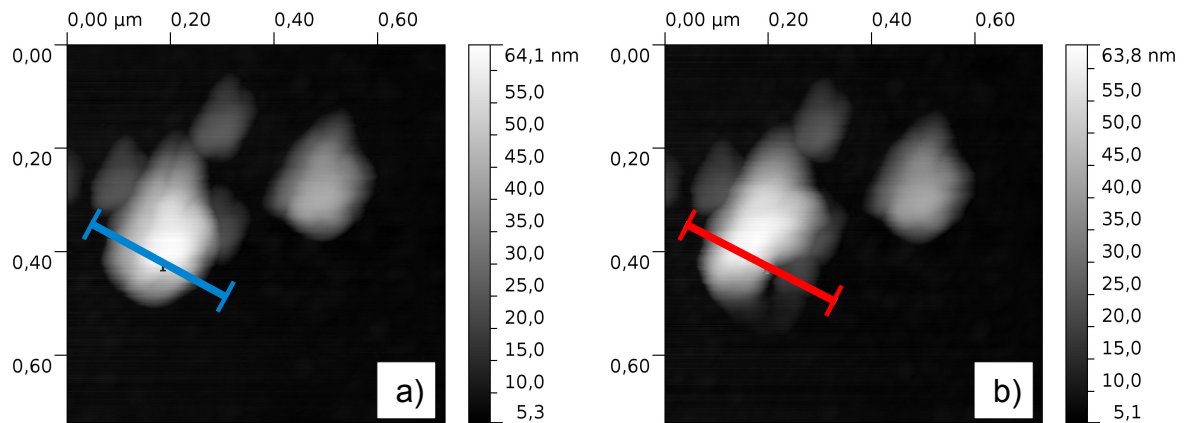


Abbildung 44: Beispiel einer ölgefüllten Nanokapsel a) vor und b) nach dem Eindrücken, AFM-Aufnahme

In der Abbildung 44a) ist das helligkeitscodierte Höhenprofil von zwei ölgefüllten Nanokapseln zu sehen. Die linke Kapsel wird bei  $x=0,2\ \mu\text{m}$  und  $y=0,4\ \mu\text{m}$  durch die Cantileverspitze eingedrückt und die resultierende Verformung ist im Bild 44b) deutlich erkennbar. Es tritt eine für diese Nanokapseln typische Faltung der Polymerhülle auf. Die Profilschnitte durch die Kapsel auf Höhe der maximalen Vertiefung werden in Abbildung 45 dargestellt.

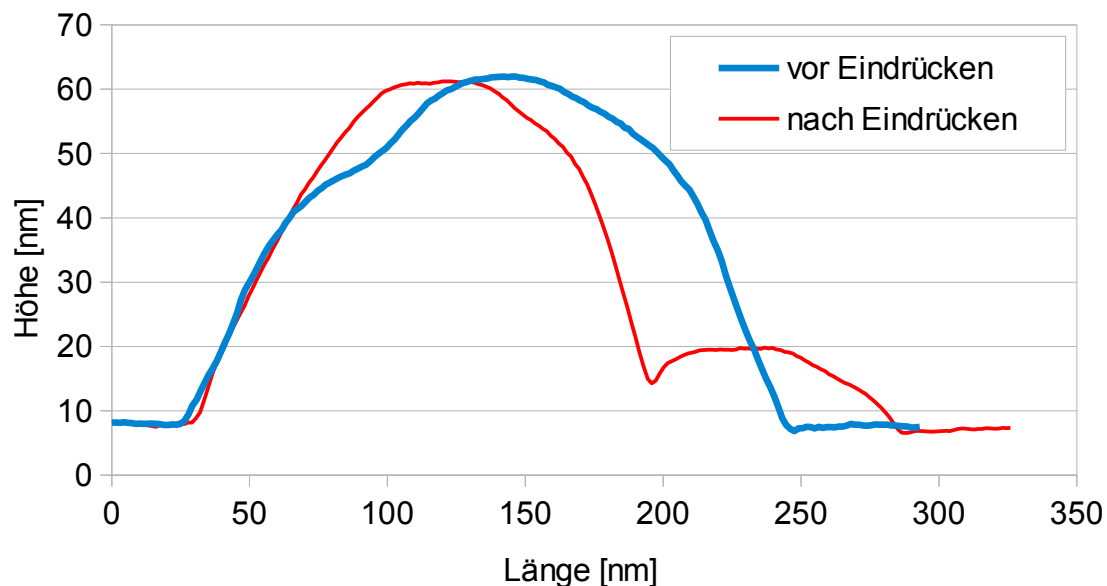


Abbildung 45: Profilschnitte einer ölgefüllten Nanokapsel vor und nach dem Eindrücken

Ein typischer Verlauf der auf die Kapsel einwirkenden Kraft ist in Abbildung 46 dargestellt. Der Verlauf der Kraftfunktion beim Eindrücken („trace“) beginnt bei großem Ab-

stand zur Oberfläche, trifft bei 59 nm auf die Nanokapseloberfläche und steigt bis 28 nm linear bis auf 680 nN an. Im weiteren Verlauf der Kapselverformung ist der Kraftanstieg nicht mehr linear.

Sobald der Umkehrpunkt erreicht ist, wird die Cantileverspitze zurückgezogen („retrace“). Die gemessene Kraft fällt sehr schnell auf Null ab und erreicht mit -180 nN auch deutlich negative Werte. Der Nulldurchtritt der Kraftachse der retrace-Werte wird als Nullpunkt der Kraft-Weg-Kurven verwendet.

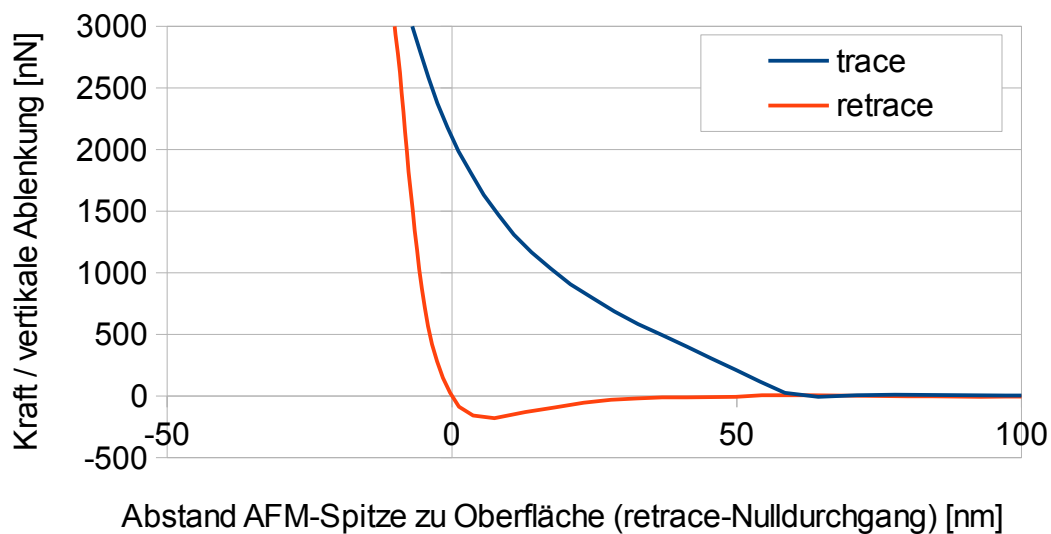


Abbildung 46: typischer Verlauf einer Kraft-Weg-Messung, Eindrücken (trace) und Zurückziehen (retrace)

Zur Charakterisierung der Nanokapseln bzw. der Kapselwandstabilität wird durch Eindrücktests die anfängliche elastische Kraftkonstante bestimmt. Diese wird aus der Anfangssteigung der Kraft-Weg-Kurve nach dem ersten Oberflächenkontakt bestimmt (siehe Kapitel 3.2).

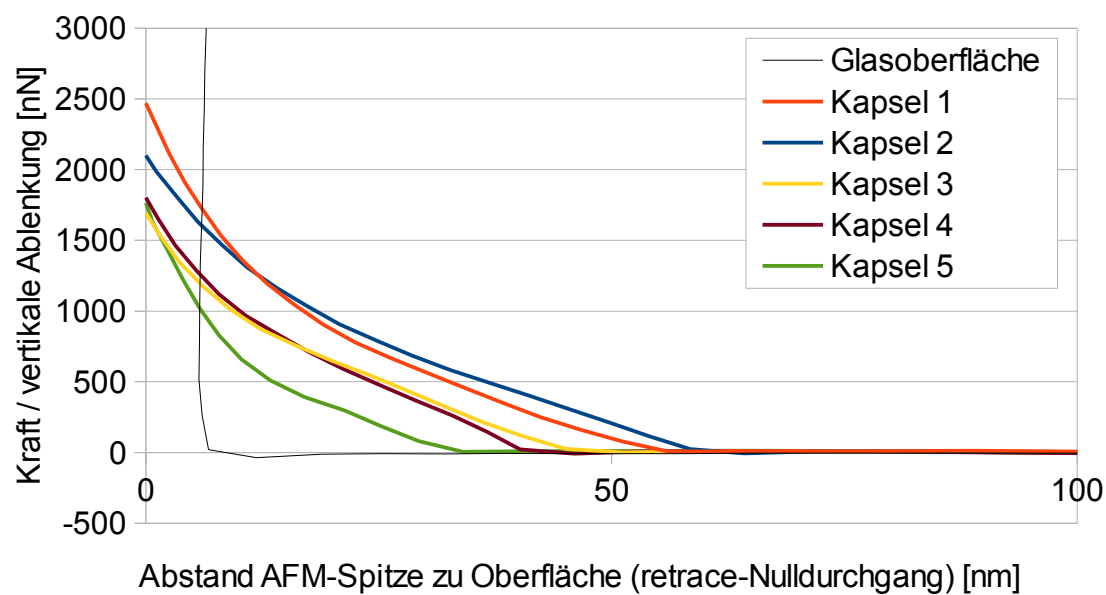


Abbildung 47: Exemplarische Kraft-Weg-Kurven von ölgefüllten PACA-Nanokapseln auf Glas

Die Eindrücktests an exemplarisch ausgewählten Kapseln (siehe Abbildung 47 und Tabelle 14) zeigen, dass die anfängliche elastische Kraftkonstante der polymerummantelten, ölgefüllten Kapseln bei 17,8 bis 30,8 N/m liegt. Um einen Vergleichswert für eine harte, nicht elastische Oberfläche zu erhalten wird ein Eindrücktest an der Glasoberfläche durchgeführt.

Tabelle 14: Daten der Eindrückversuche von fünf verschiedenen PACA-Nanokapseln und der Glasoberfläche

	Anfangssteigung [N/m]	Eindrück- arbeit [fJ]	Eindringtiefe [nm]	Kapselradius (ideal) [nm]
Kapsel 1	17,8	13,1	34	76
Kapsel 2	21,7	17,5	38	77
Kapsel 3	22,9	18,1	36	68
Kapsel 4	30,8	15,2	29	67
Kapsel 5	23,0	7,7	24	50
Glas	611,5	-	-	-

Für vergleichende Betrachtungen werden Polystyrol-Nanopartikel mit 240 nm Durchmesser ebenfalls Eindrücktests unterzogen. Die Partikeldispersion wird gleicherma-

ßen auf eine Glasoberfläche aufgebracht und die vereinzelt Partikel und die Glasoberfläche anschließend mit der AFM-Spitze eingedrückt.

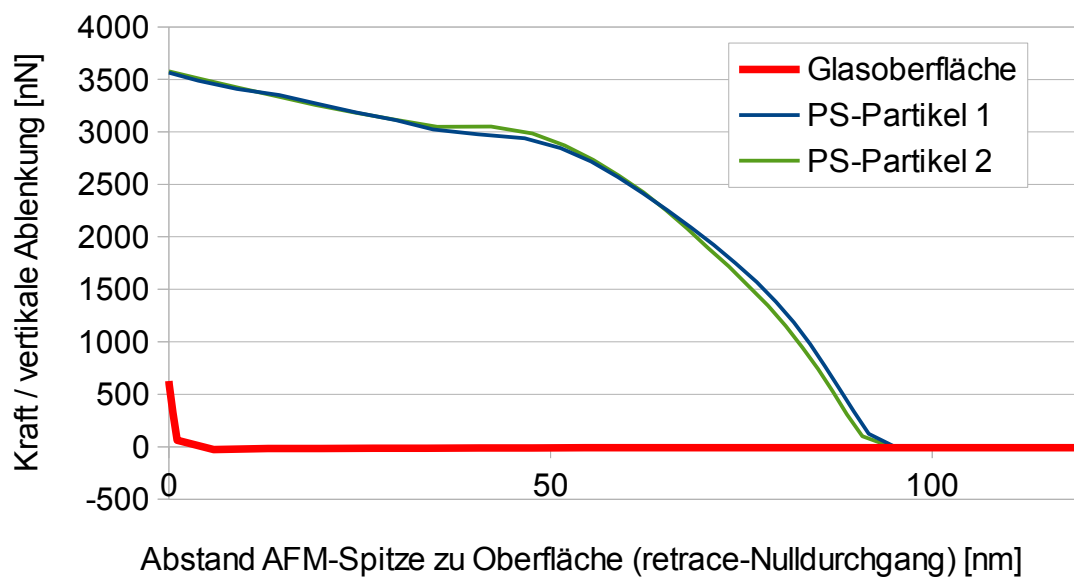


Abbildung 48: Kraft-Weg-Kurven von Polystyrol-Nanopartikeln (Durchmesser 240 nm) auf Glas

Eindrücktests von Polystyrol-Nanopartikeln ergeben eine anfängliche elastische Kraftkonstante von 110,6 bis 112,2 N/m (siehe Abbildung 48 und Tabelle 15). Die hier ermittelte Anfangssteigung des Eindrückversuchs an der Glasoberfläche liegt mit 562,9 N/m etwas unterhalb der vorangegangenen Messung.

Tabelle 15: Daten der Eindrückversuche von zwei verschiedenen Polystyrol-Nanopartikeln und der Glasoberfläche

	Anfangssteigung [N/m]	Eindrück- arbeit [fJ]	Eindringtiefe [nm]	Kapselradius (ideal) [nm]
PS-Partikel 1	112,2	248,6	97	120
PS-Partikel 2	110,6	250,2	96	120
Glas	562,9	-	-	-

### 6.1.3. Stabilisierung von nickelhaltigen Nanokapseldispersionen

Bei der Zugabe einer Nanokapseldispersion zu einem klassischen Nickel-Watts-Bad tritt häufig nach wenigen Minuten des galvanischen Prozesses eine deutlich sichtba-



re Phasentrennung auf. Die organischen Bestandteile sammeln sich an der Oberfläche des Bades oder an den Gefäßrändern und das Bad ist für eine Beschichtung nicht mehr nutzbar. Für einen reproduzierbaren Prozess mit konstanten Ergebnissen ist es zwingend notwendig die Nanokapseldispersion zu stabilisieren. Wie in Kapitel 2.3.5 beschrieben, haben die Bedingungen einer Galvanik einen deutlichen Einfluss auf die Dispersionsstabilität.

Die Stabilität der Kapseldispersion wird gegen kontinuierlich verschärfte Anforderungen bezüglich pH-Wert und Salzgehalt, Temperatur und Stromfluss geprüft und verbessert. Als Kriterien für die Stabilitätsbetrachtung gelten zunächst die Daten des Particle Tracking wie die Änderung des mittleren hydrodynamischen Radius, eine Veränderung der beobachteten Partikel oder eine deutliche unsymmetrische Verbreiterung der Radienverteilungsfunktion. Zusätzlich werden die makroskopischen Effekte von zerstörten Kapseln wie Agglomeration, Aufrauhung oder Öl- und Polymerabscheidung an Oberflächen in die Beurteilung einbezogen.

Bei allen am Fraunhofer-Institut IPA in Stuttgart durchgeführten Badmodifikationen und Stabilitätsoptimierungen erfolgt die Beurteilung anhand von makroskopischen Beurteilungen.

#### 6.1.3.1. Stabilität bei 20°C

Zunächst wird die Dispersionsstabilität in einem Nickel-Watts-Bad bei 20°C bestimmt. Sowohl der Einfluss der hohen Ionenkonzentration als auch des niedrigen pH-Wertes wird in diesem Schritt überprüft.

Eine nicht modifizierte Nanokapseldispersion wird in ein Nickel-Watts-Bad eingebracht und bei einer Temperatur von 20°C für 17 Tage gelagert. In bestimmten Abständen wird der mittlere hydrodynamische Kapseldurchmesser, die Halbwertsbreite und die Anzahl der erfolgreich messbaren Partikel bestimmt. Zusätzlich wird die nickelhaltige Nanokapseldispersion auf makroskopische Anzeichen von Partikelagglomeration oder Kapselzerstörung untersucht.

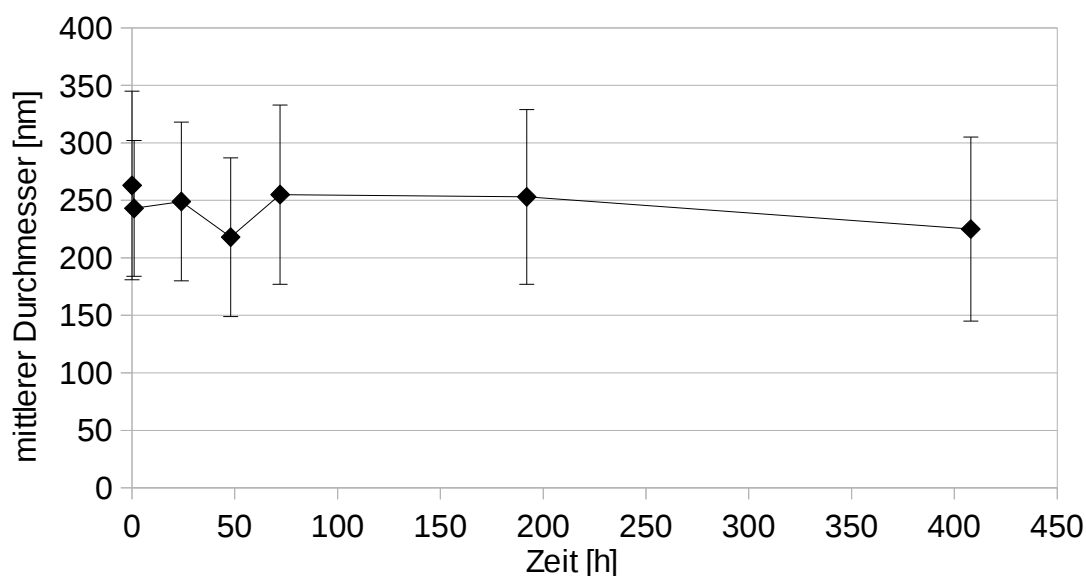


Abbildung 49: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im Nickel-Watts-Bad (17 Tage, keine Galvanik, Lagerung bei 20°C)

Tabelle 16: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im Nickel-Watts-Bad (17 Tage, keine Galvanik, Lagerung bei 20°C)

Zeit [h]	Mittlerer hydrodyn. Kapseldurchmesser [nm]	2σ (Gauß-Fit) [nm]	Partikelanzahl im Histogramm
0	263	82	655
1	243	59	550
24	249	69	529
48	218	69	710
72	255	78	767
192	253	76	813
408	225	80	788

Es ist von Anfang an eine sehr geringe Ölschicht erkennbar, die sich im Laufe der Beobachtungszeit nicht wahrnehmbar vergrößert.

Anschließende Messungen bei 50°C und ansonsten gleichen Bedingungen zeigen, dass die Nanokapseldispersion in hochtemperierten Nickel-Watts-Bädern sporadisch agglomeriert und aufräumt. In einigen Fällen bildet sich eine deutliche Ölschicht aus, was auf eine Zerstörung der Nanokapseln in signifikantem Umfang hindeutet.

Das nächste Ziel ist die Ermittlung einer Badzusammensetzung, in der auch bei erhöhter Temperatur die Nanokapseln weiterhin dispergiert vorliegen und den galvanischen Prozess unzerstört überstehen können.

### 6.1.3.2. Entwicklung einer stabilen Dispersion bei 50°C

Die folgenden Arbeiten zur Entwicklung einer stabilen nickelhaltigen Nanokapseldispersion wurden im Rahmen einer Kooperation am Fraunhofer-Institut IPA in Stuttgart durchgeführt<sup>II</sup>. Für die Stabilitätsbetrachtungen wird eine auf 50°C erwärmte, verdünnte Nanokapseldispersion vorgelegt. Die Nickel-Watts-Bad-Komponenten werden einzeln hinzugegeben und der jeweilige Einfluss auf die Dispersionsstabilität beurteilt. Durch schrittweise Zugabe der einzelnen Nickel-Watts-Bad-Komponenten zu einer Kapseldispersion und anschließender Beurteilung der Dispersionsstabilität werden Galvanikbasisbäder mit unterschiedlichen Konzentrationen und Zusammensetzungen überprüft.

Tabelle 17: Badzusammensetzung und Beurteilung der Dispersionsstabilität<sup>[114]</sup>

Badkomponenten			Beurteilung bei 50°C
A	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
B	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	180 g/L	
C	Kapseldispersion	40 ml/L	Agglomeration nach 60 Minuten
	Borsäure	30 g/L	
	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	360 g/L	
D	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
	NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	200 g/L	
E	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	100 g/L	
	NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	200 g/L	

II Alle Bäder der nickelhaltigen Nanokapseldispersionen wurden von C. dos Santos (Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart) dargestellt. Alle Beurteilungen der Stabilität der nickelhaltigen Nanokapseldispersionen wurden freundlicherweise von C. dos Santos (Fraunhofer-Institut IPA, Stuttgart) durchgeführt und zur Verfügung gestellt.

Es zeigt sich, dass bei ausschließlicher Verwendung von Nickelsulfat als Nickellieferant Agglomerationen und Zerstörung der Nanokapseln auftreten. Die Zerstörung der Nanokapseln zeigt sich durch die Ablagerung von Polymeragglomeraten an den Gefäßwänden sowie die Bildung einer ausgeprägten Ölschicht. Dementsprechend wird die Konzentration des Sulfates im Vergleich zu klassischen Nickel-Watts-Bädern stark verringert und der Anteil von Nickelchlorid deutlich erhöht. Der Nickelgehalt der Bäder C und E ist mit 80,3 g/L Nickel und 71,6 g/L Nickel vergleichbar hoch wie in klassischen Nickel-Wattsbädern<sup>[108]</sup> mit 59,5 bis 81,5 g/L Nickel.

Das nächste Ziel ist der Nachweis der Langzeitstabilität der nickelhaltigen Nanokapseldispersion. Dazu wird Nanokapseldispersion in ein Nickel-Galvanik-Bad E gegeben und die Entwicklung des durchschnittlichen Kapseldurchmessers und der Kapselanzahl bei 50°C verfolgt. Mit diesem Bad wird während des Beobachtungszeitraumes keine Galvanik durchgeführt.

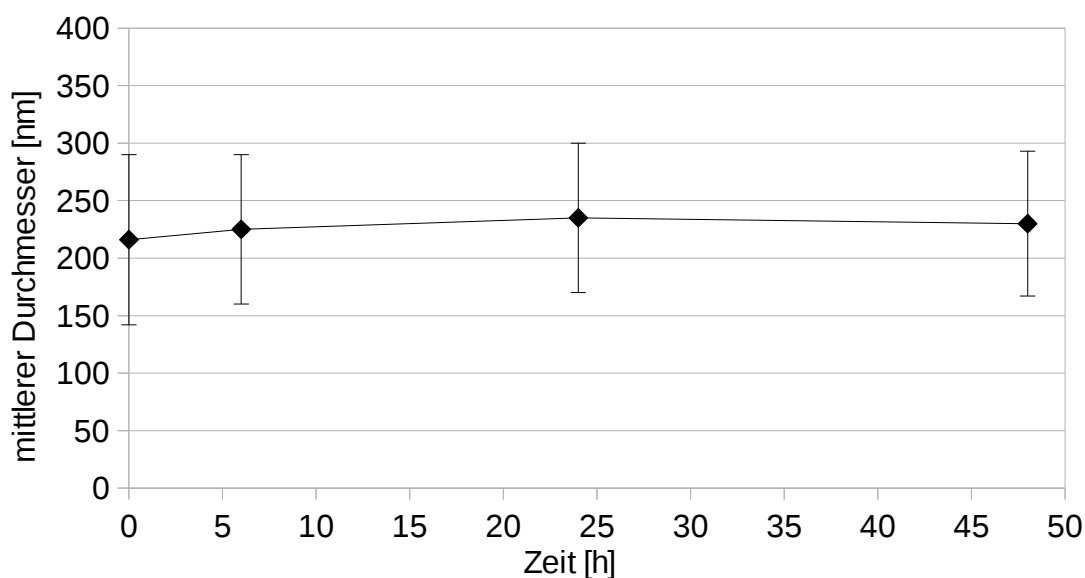


Abbildung 50: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (48 Stunden, keine Galvanik, Lagerung bei 50°C)

Tabelle 18: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (48 Stunden, keine Galvanik, Lagerung bei 50°C)

Zeit [h]	Mittlerer hydrodyn. Kapseldurchmesser [nm]	2 $\sigma$ (Gauß-Fit) [nm]	Partikelanzahl im Histogramm
0	216	74	558
6	225	65	648
24	235	65	588
48	230	63	593

Die Entstehung einer Ölschicht wird nicht beobachtet. An den Gefäßwänden tritt keine Ablagerung von Polymermaterial auf.

### 6.1.3.3. Stabilisierung gegen den galvanischen Prozess

Die Verwendung der zuvor optimierten Bäder in galvanischen Prozessen führt, trotz der im spannungslosen galvanischen Bad stabilen Nanokapseln, zumeist zu unbrauchbaren Schichten. Während der galvanischen Prozesse finden Agglomeration oder Zerstörung der Nanokapseln statt. Dieses erzeugt sehr viele Störquellen für die Ausbildung der Nickelschicht und die resultierenden Schichten sind häufig sehr spröde oder haben eine sehr schlechte Haftung.

Um die Eigenschaften der abgeschiedenen Nickelschicht zu verbessern, werden verschiedene Tenside zu Variationen des Galvanikbades E hinzugegeben<sup>III</sup>. Die Konzentration an Kapseldispersion und Borsäure wird konstant gehalten, der Gesamtnickelgehalt wird von 48,0 g/L Nickel (Bad F) bis 82,1 g/L Nickel (Bad I) variiert.

III Alle nanokapselhaltigen galvanischen Bäder dieses Kapitels wurden von C. dos Santos (Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart) dargestellt und die Beurteilungen zur Verfügung gestellt.

Tabelle 19: Basisbäder mit variierenden Nickelgehalten<sup>[114]</sup>

Basisbäder			Beurteilung bei 50°C
E	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
	NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	200 g/L	
	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	100 g/L	
F	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
	NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	50 g/L	
	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	160 g/L	
G	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
	NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	75 g/L	
	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	160 g/L	
H	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
	NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	100 g/L	
	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	160 g/L	
I	Kapseldispersion	40 ml/L	Dispersion stabil
	Borsäure	30 g/L	
	NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	188 g/L	
	NiSO <sub>4</sub> • 6 H <sub>2</sub> O	160 g/L	

Die Bäder E bis I werden mit verschiedenen Tensiden in mehreren Konzentrationen versetzt. Die Stabilität der Dispersion nach der galvanischen Abscheidung und die optische und mechanische Qualität der erzeugten Oberfläche werden anhand eines 5-stufigen Bewertungssystems beurteilt:

Tabelle 20: Beurteilungssystem für die Dispersionsstabilität und die erzeugten Oberflächen

Bewertung	Dispersionsstabilität	Oberflächenqualität
++ (sehr gut)	Keine Agglomeration keine Ölschicht	Sehr gute Haftung Glanz
+ (gut)	Keine Agglomeration minimale Ölschicht	Gute Haftung matt
0	Geringe Agglomeration deutliche Ölschicht	Gute Haftung, rau matt
-	Starke Agglomeration deutliche Ölschicht	Teilweise ohne Haftung, rau
--	Vollständige Phasentrennung	Keine Haftung

Es werden mehrere Arten von Tensiden in für galvanische Anwendungen typischen Konzentrationen getestet:

Tabelle 21: getestete Tenside zur Stabilisierung der Dispersion von Nanokapseln in einem Nickel-Galvanikbad

Art	Name
anionisch	Natriumdodecylsulfat (SDS)
kationisch	Benzalkoniumchlorid Dodecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDDMAC)
nichtionisch	Synperonic PE/F68 Triton X-100

Die Tenside werden zu den Basisbädern E bis I (siehe Tabelle 19) hinzugegeben. Mit den Bädern wird eine galvanische Abscheidung durchgeführt. Anschließend wird die Dispersionsstabilität und die optischen und mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht nach Tabelle 20 beurteilt.

Tabelle 22: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Natriumdodecylsulfat<sup>[114]</sup>

Bad	Tensidkonzentration Natriumdodecylsulfat	Beurteilung der	
		Dispersionsstabilität	Oberflächenqualität
F	0,5 g/L	+	-
G	0,5 g/L	+	-
H	0,5 g/L	+	+
I	0,5 g/L	+	-
E	0,5 g/L	+	+

Tabelle 23: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Benzalkoniumchlorid<sup>[114]</sup>

Bad	Tensidkonzentration Benzalkoniumchlorid	Beurteilung der	
		Dispersionsstabilität	Oberflächenqualität
F	0,01 g/L	--	--
	0,1 g/L	--	--
G	0,01 g/L	-	--
	0,1 g/L	-	--
H	0,01 g/L	+	-
I	0,01 g/L	+	--
	0,1 g/L	+	-
E	0,01 g/L	+	--

Tabelle 24: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Dodecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC)<sup>[114]</sup>

Bad	Tensidkonzentration CTAC	Beurteilung der	
		Dispersionsstabilität	Oberflächenqualität
F	0,01 g/L	--	--
G	0,01 g/L	--	--
H	0,01 g/L	-	--
I	0,01 g/L	+	-
E	0,01 g/L	+	-

Tabelle 25: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDDMAC)<sup>[114]</sup>

Bad	Tensidkonzentration PDDMAC	Beurteilung der	
		Dispersionsstabilität	Oberflächenqualität
F	0,01 g/L	--	-
	0,1 g/L	--	-
G	0,1 g/L	-	-
H	0,01 g/L	-	--
	0,1 g/L	-	--
I	0,01 g/L	++	-
	0,1 g/L	--	-
E	0,01 g/L	+	+
	0,1 g/L	+	+



Tabelle 26: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Synperonic PE/F68<sup>[114]</sup>

Bad	Tensidkonzentration Synperonic	Beurteilung der	
		Dispersionsstabilität	Oberflächenqualität
F	0,5 g/L	++	++
G	0,5 g/L	-	+
H	0,5 g/L	-	--
I	0,5 g/L	++	-
E	0,5 g/L	++	+

Tabelle 27: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Triton X-100<sup>[114]</sup>

Bad	Tensidkonzentration Triton X-100	Beurteilung der	
		Dispersionsstabilität	Oberflächenqualität
F	0,5 g/L	++	-
G	0,5 g/L	+	-
H	0,5 g/L	+	-
I	0,5 g/L	+	--
E	0,5 g/L	+	--

Die Dispersionen mit der am besten beurteilten Stabilität nach einer galvanischen Abscheidung werden bei der Verwendung von nichtionischen Tensiden erreicht. Wird Triton X-100 in den galvanischen Bädern verwendet, so ist die Stabilität der resultierenden Schichten sehr gering, das Material blättert vom Substrat ab.

Die höchste Stabilität der Baddispersion wird mit dem nichtionischen PE-PEO-PE-Blockcopolymer Synperonic PE/F68 erreicht. Die am besten bewerteten Nickelschichten werden mit sehr geringen (Bad F und G) und sehr hohen (Bad E) Nickelkonzentrationen erreicht. Um eine möglichst geringe Abweichung zu den klassischen Nickel-Watts-Bädern zu haben, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Badzusammensetzung E mit einer vergleichbar hohen Nickelkonzentration verwendet.

#### 6.1.3.4. Dispersionsstabilität während und nach der galvanischen Abscheidung

Die Stabilität der Nanokapseln und der Dispersion wird nachgewiesen, indem galvanische Abscheidungen mit den zuvor optimierten Nanokapsel-Nickelbädern durchgeführt werden. Dazu werden zum einen in schneller Folge Proben aus einer laufenden galvanischen Abscheidung entnommen, als auch in einem weiteren Experiment die Langzeitstabilität eines galvanischen Bades nach der Verwendung beobachtet.

Durch die Optimierung der Partikelgrößenmessung ist es möglich im Abstand weniger Minuten Proben aus der Dispersion zu entnehmen und zeitnah zu analysieren. Die Analysezeit wird in diesem Experiment weiter reduziert indem nur drei statt den sonst üblichen fünf Sequenzen (siehe Kapitel 5.2) aufgenommen und ausgewertet werden.

Eine Standard-Nanokapseldispersion wird in ein Galvanikbad E mit 0,5 g/L Synperonic PE/F68 und 0,1 g/L Natriumsaccharin eingebracht und es wird eine Messingoberfläche während eines Galvanikzyklus (30 Minuten, 7,5 A/dm<sup>2</sup>, 50°C, pH-Wert 3,0) beschichtet.

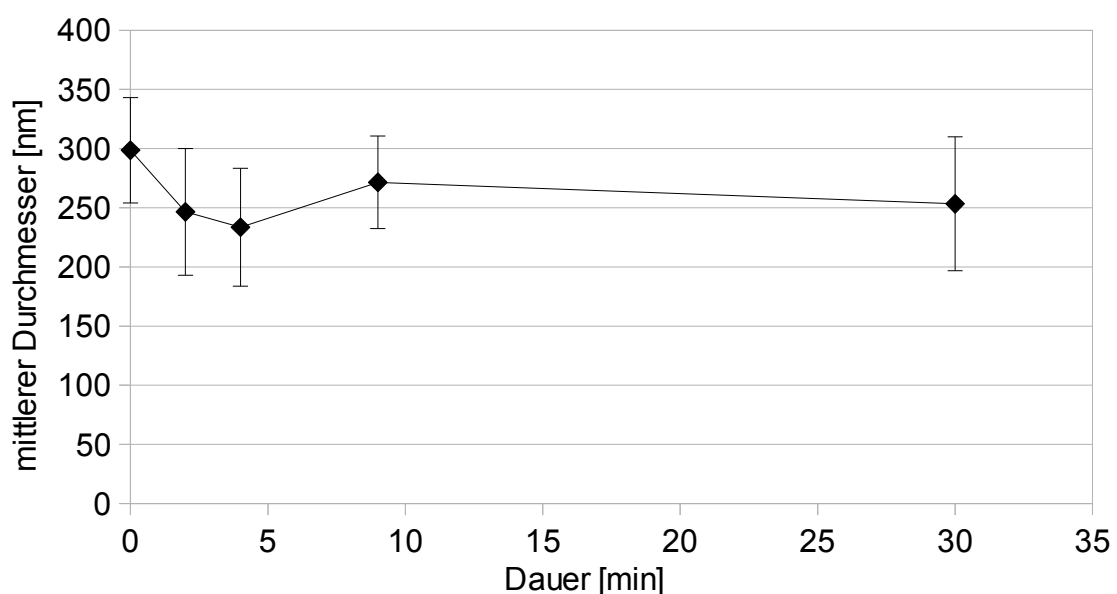


Abbildung 51: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (30 Minuten Galvanik bei 50°C)

Tabelle 28: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (30 Minuten Galvanik bei 50°C)

Zeit [min]	Mittlerer hydrodyn. Partikeldurchmesser [nm]	$2\sigma$ (Gauß-Fit) [nm]	Anzahl Partikel im Histogramm
0	299	54	336
2	247	50	266
4	234	39	369
9	272	57	414
30	253	48	490

Während der Abscheidung wird keine Ablagerung von Polymer an den Gefäßwänden oder die Bildung einer Ölschicht beobachtet.

In einem weiteren Experiment wird die Größe und Anzahl der Nanokapseln in der Dispersion zu mehreren Zeitpunkten nach einer galvanischen Abscheidung bestimmt. Eine Standard-Nanokapseldispersion wird in ein Galvanikbad E mit 0,5 g/L Synperonic PE/F68 und 0,1 g/L Natriumsaccharin eingebracht und es wird eine Messingoberfläche während eines langen Galvanikzyklus (60 Minuten, 7,5 A/dm<sup>2</sup>, 50°C, pH-Wert 3,0) beschichtet. Anschließend wird das galvanische Bad mit den Nanokapseln auf 20°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 16 Tagen mit der Messmethode des Particle Tracking vermessen. Zusätzlich wird das Bad auf makroskopische Phänomene, die auf eine Zerstörung der Kapseln oder eine Destabilisierung der Dispersion hindeuten, untersucht.

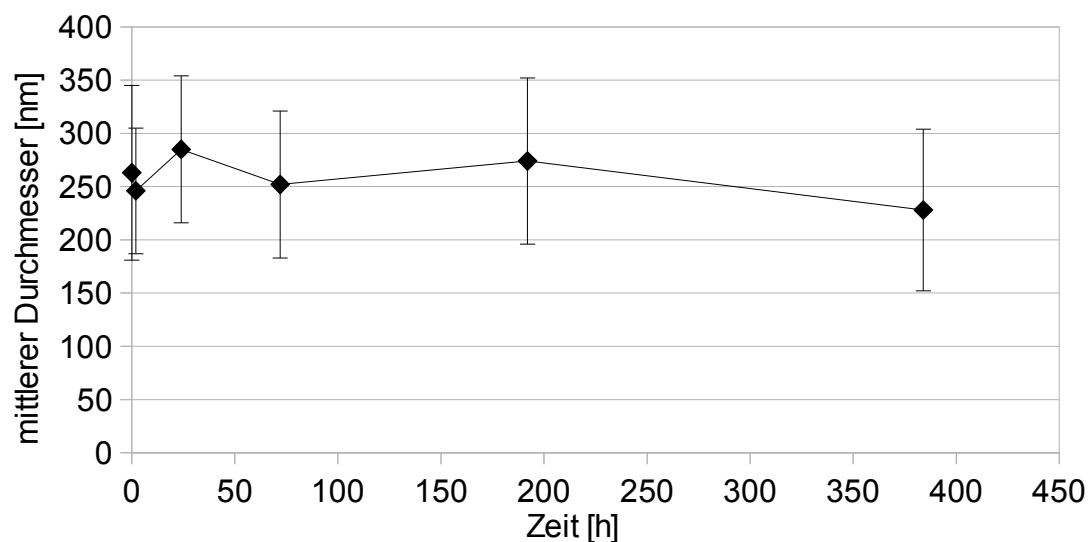


Abbildung 52: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (1 Stunde Galvanik bei 50°C, 16 Tage Lagerung bei 20°C)

Tabelle 29: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (1 Stunde Galvanik bei 50°C, 16 Tage Lagerung bei 20°C)

Zeit [h]	Mittlerer hydrodyn. Partikeldurchmesser [nm]	2 $\sigma$ (Gauß-Fit) [nm]	Anzahl Partikel im Histogramm
0	263	82	655
2	246	70	710
24	285	74	522
72	252	73	756
192	274	76	662
384	228	68	807

Eine sehr geringe Menge Öl ist schon vor der Galvanik auf der Oberfläche des Bades zu erkennen, diese Menge ändert sich während des Beobachtungszeitraumes nicht. Es sind an den Rändern und am Boden des Gefäßes keine Polymerablagerungen zu erkennen.

## 6.2. Diskussion

### 6.2.1. Viskoelastisches Verhalten von vereinzelt Nanokapseln

Die AFM-Messungen der PACA-Nanokapseln auf Glasoberflächen zeigen, dass die Wände der Nanokapseln keine starren Kugeloberflächen sind. Die Kapseln verformen sich zu linsenförmigen Objekten, sobald sie nicht mehr dispergiert vorliegen. Zur Verdeutlichung sind in der Abbildung 53 Höhe und Länge des Höhenprofilschnitts Abbildung 41 mit gleicher Achsenskalierung aufgetragen.

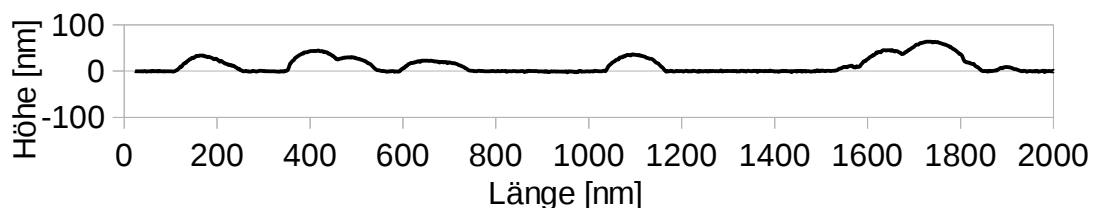


Abbildung 53: Höhenprofilschnitt von PACA-Nanokapseln auf Glas mit gleicher Achsenskalierung

Diese sehr flexiblen Kapselwände sind außerdem ausreichend stabil, um das Öl im Inneren der Nanokapsel zu halten. Es tritt kein Material aus den Nanokapseln aus.

Das im direkten Vergleich deutlich unterschiedliche viskoelastische Verhalten der Nanokapseln zur Glasoberfläche wird in Abbildung 42 ersichtlich. Die Phasenverschiebung der Cantileverspitze ändert sich um 20 Grad, wenn die Spitze von der Glasoberfläche zu der Nanokapseloberfläche wechselt. Der Profilschnitt in Abbildung 43 zeigt, dass diese Änderung sprunghaft erfolgt, sobald die Cantileverspitze oberhalb des Nanokapselmaterials positioniert ist.

Die mittels der Phasenverschiebung messbaren Unterschiede der Oberflächeneigenschaften können sehr anschaulich durch eine dreidimensionale Darstellung verdeutlicht werden. In der folgenden Abbildung 54 wird eine 3D-Darstellung des Höhenprofils mit den farbcodierten Messwerten der Phasenverschiebung überlagert. Alle Nanokapseln treten als dunkle Erhebungen auf der ansonsten sehr glatten, hell dargestellten Glasoberfläche auf.

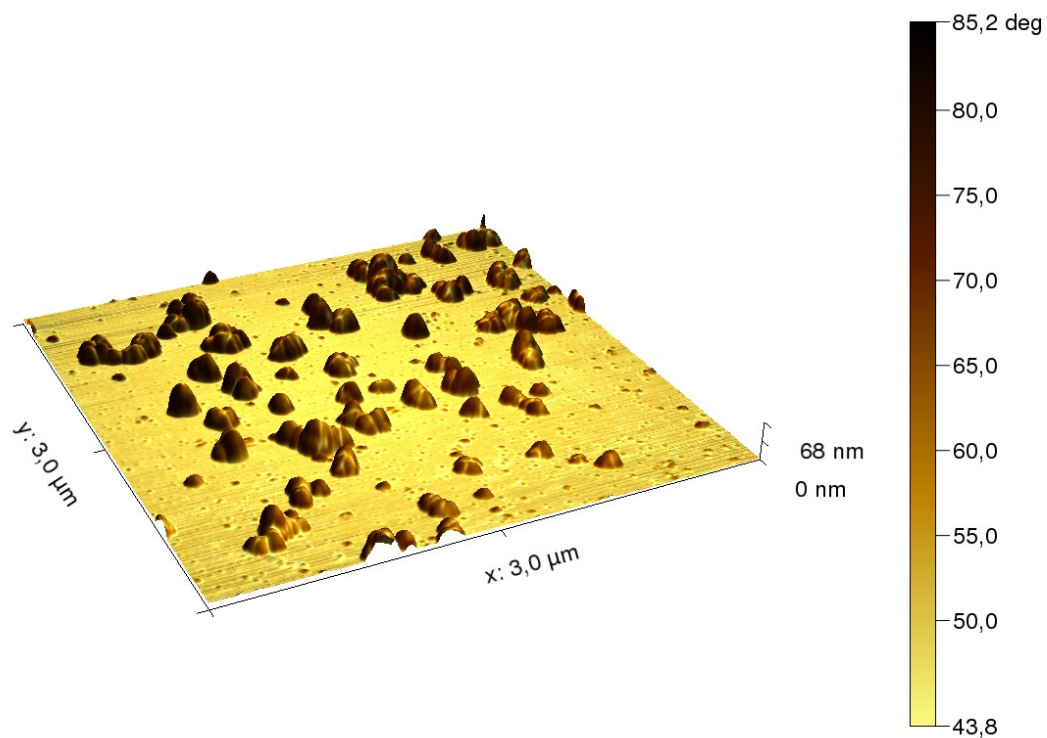


Abbildung 54: PACA-Nanokapseln auf Glas, 3D-Höhendarstellung mit farbcodiertem Overlay der Phasenverschiebung

Diese sehr deutliche und direkte Änderung der Phasenverschiebung kann als Indikator für deutlich unterschiedliche Materialien verwendet werden, wenn die Höheninformation für eine Abgrenzung zwischen den Materialien nicht ausreichend ist.

### 6.2.2. Mechanische Stabilität von vereinzelt Nanokapseln

Die Eindrückversuche an PACA-Nanokapseln zeigen sehr deutlich, dass die Kapseln beziehungsweise die Polymerwände sehr flexibel sind. Auch nach einer irreversiblen, inelastischen Verformung tritt nur sehr wenig Material aus der Kapsel aus. Im Vergleich der vor und nach dem Eindrückversuch abgerasterten Kapsel in Abbildung 44 und der zugehörigen Profilschnitte in Abbildung 45 wird deutlich, dass die Kapsel punktuell belastet wird und die Polymerhülle nachgibt. Die Polymerhülle faltet sich ein und im Profilschnitt „nach Eindrücken“ kann die Materialverlagerung im Vergleich zum Zustand „vor Eindrücken“ bei den Längen 50 bis 100 nm und 240 bis 280 nm festgestellt werden.

Noch deutlicher wird die Veränderung durch den Eindrückversuch, wenn ein Differenzbild (Abbildung 55) der AFM-Aufnahmen vor und nach dem Eindrücken berechnet wird. Die Helligkeit codiert dabei die Höhenänderung im Vergleich zum Zustand vor dem Eindrücken der Nanokapsel:

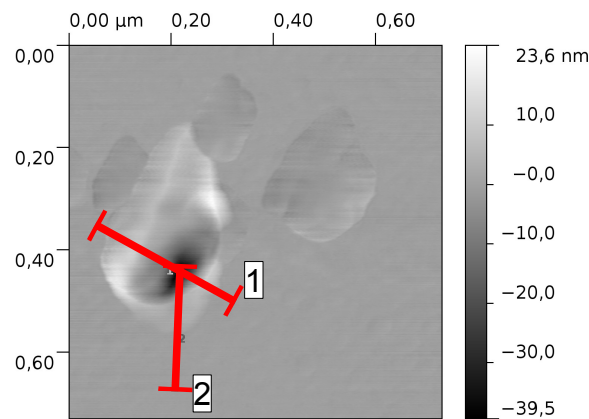


Abbildung 55: Differenzbild der AFM-Höhenprofile nach und vor dem Eindrücken

Die Auswirkungen des Eindrückens zeigen sich deutlich an einer Verringerung der Kapselhöhe um 40 nm am Auftreffpunkt der AFM-Spitze. Die Faltung ist deutlich sichtbar und im Profil 1 der Höhenänderung (siehe Abbildung 56) in der unteren Hälfte der Kapsel bei 190 nm Länge klar erkennbar. Das verdrängte Volumen zeigt sich als Erhöhung um bis zu 10 nm an den Rändern der Falte.

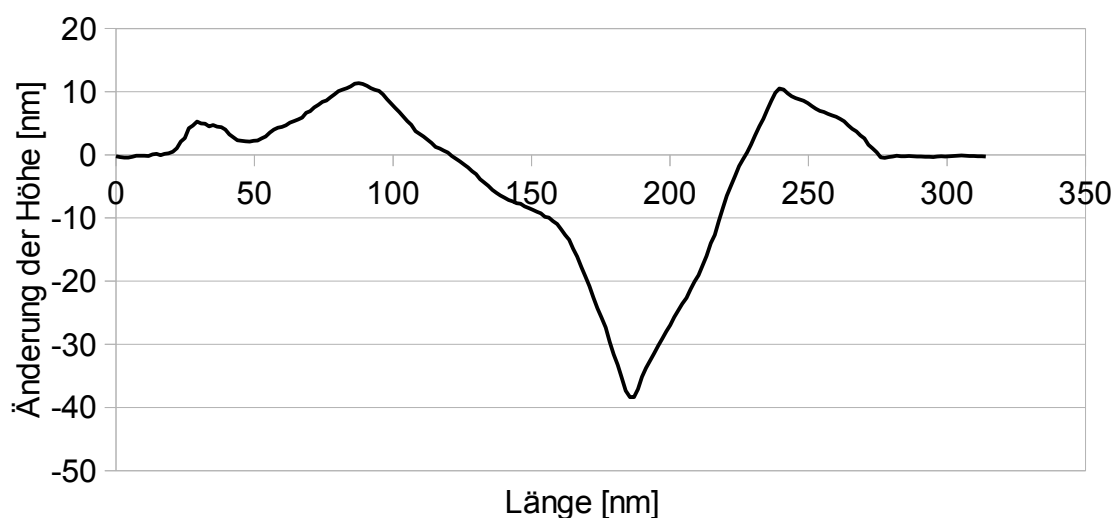


Abbildung 56: Profil 1 der Höhenänderung durch einen Eindrücktest

Der Rest des Volumens ist aus der Kapsel ausgelaufen und im Profil 2 der Höhenänderung (Abbildung 57) als im Mittel 2,7 nm hohes Plateau (Länge 55 bis 110 nm) ersichtlich:

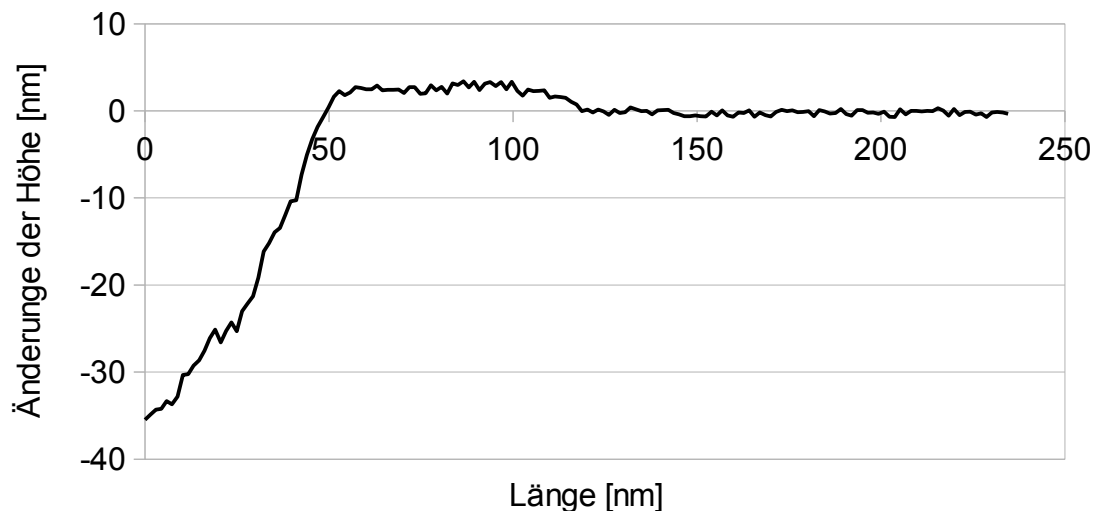


Abbildung 57: Profil 2 der Höhenänderung durch einen Eindrücktest

Der in Abbildung 46 dargestellte zugehörige Kraft-Weg-Verlauf zeigt das typische Verhalten beim Eindrücken von PACA-Nanokapseln. Nach dem Auftreffen der Cantileverspitze auf die Nanokapseloberfläche erfolgt ein geringer Anstieg in der aufgewendeten Kraft um die ersten 20 bis 40 nm in die Kapsel einzudringen. Anschließend steigt der Widerstand der Kapsel gegen weitere Verformung an, was in einem kontinuierlich ansteigenden Kraftaufwand für das weitere Absenken der Spitze resultiert. Sobald die Spitze wieder angehoben wird, fällt die gemessene Kraft sehr schnell ab. Aus dem großen Unterschied im Verlauf der beiden Kurven trace und retrace ist abzulesen, dass eine irreversible Verformung der Kapseloberfläche stattfindet. Negative Kräfte, wie sie im Verlauf der retrace-Kurve auftreten, zeigen, dass die Cantileverspitze stark an der Kapsel bzw. der Oberfläche haftet. Diese „Klebekraft“ kann ebenfalls zur Unterscheidung von Materialien verwendet werden, ist aber auch deutlich von der Sauberkeit der zu untersuchenden Oberfläche abhängig.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden ausschließlich die trace-Kurven der Eindrückversuche dargestellt und ausgewertet.

Im direkten Vergleich der trace-Kurven in Abbildung 47 wird das deutlich unterschiedliche Verhalten von festen Glasoberflächen und weichen Nanokapseloberflächen er-



sichtlich. Während alle Kapseln Anfangssteigungen von 15 bis 30 N/m aufweisen, zeigt die Glasoberfläche eine näherungsweise unendlich große Steigung nach dem Oberflächenkontakt. Aus messtechnischen Gründen wird ein Wert von 611,5 N/m ermittelt. Die Eindrückarbeit an der Glasoberfläche kann aufgrund der nicht vorhandenen Eindringtiefe nicht ermittelt werden. Die an den Nanokapseln verrichtete Arbeit beträgt 7,7 bis 18,1 fJ.

Die zum Vergleich herangezogenen Polystyrol-Nanopartikel weisen in den Kraft-Weg-Kurven in Abbildung 48 einen deutlich anderen Verlauf auf. Die massiven Partikel zeigen mit einer Anfangssteigung von 110 bis 112 N/m einen reproduzierbar größeren Widerstand als die sehr viel weicheren Nanokapseln. Die Steigung der Kurve verringert sich nach 40 nm Eindringtiefe, die geleistete Eindrückarbeit ist mit ca. 250 fJ bei 90 nm Eindringtiefe beträchtlich größer als bei den Nanokapseln. Vergleicht man die Eindrückarbeit an Polystyrolpartikeln und PACA-Nanokapseln bei gleicher Eindringtiefe von ca. 35 nm, so ist auch dort mit 57,2 bis 59,6 fJ die geleistete Arbeit an den Polystyrolpartikeln deutlich größer als mit ca. 16 fJ an den PACA-Nanokapseln (Mittelwert der Kapseln 1 bis 4 der Tabelle 14).

Der Eindrückversuch an der Glasoberfläche verläuft vergleichbar zum vorherigen Versuch an den Nanokapseln. Die berechnete Anfangssteigung ist mit 562,9 N/m etwas geringer als zuvor, aber immer noch deutlich größer als bei den Nanokapseln oder den Polystyrolpartikeln.

Die Auswertung der Kraft-Weg-Kurve nach dem Verlauf, der Anfangssteigung und der geleisteten Eindrückarbeit eröffnet die Möglichkeit Materialien mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften zu unterscheiden. Es ist möglich zwischen sehr harten Oberflächen wie Glas und weicheren Oberflächen wie bei den verwendeten polymeren Materialien zu differenzieren. Die Messdaten lassen ebenfalls eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Aufbauten der Partikel zu. Hohle Strukturen wie die PACA-Nanokapseln werden mit deutlich geringerem Kraftaufwand verformt als massive Strukturen. Somit sollte es auch möglich sein, in späteren Messungen zwischen intakten Nanokapseln und PACA-Partikeln die aus agglomerierten, kollabierten Nanokapseln entstehen können, zu unterscheiden.

### 6.2.3. Stabilisierung von nickelhaltigen Nanokapseldispersionen

#### 6.2.3.1. Stabilität bei 20°C

Wie in den vorhergehenden Untersuchungen ersichtlich wird, sind die Nanokapseln trotz der sehr flexiblen und dünnen Polymerhülle sowohl im dispergierten als auch im vereinzelt Zustand mechanisch stabil. Die Dispersion der Nanokapseln im galvanischen Bad kollabiert jedoch häufig und die erwünschte Nanokapsel-Nickel-Komposit-schicht kann nicht abgeschieden werden. Die in Kapitel 6.1.3.1 „Stabilität bei 20°C“ durchgeführten Messungen zeigen eine ausreichende Stabilität der Nanokapseldispersion bei 20°C gegenüber einem klassischen Nickel-Watts-Bad. Dies umschließt sowohl die Stabilität der Dispersion an sich als auch die Integrität der einzelnen Nanokapseln.

Tabelle 30: Exemplarische Daten von Zetapotentialmessungen an PACA-Nanokapseldispersionen (Verdünnungsmittel: Wasser) (J. Schwiertz, AK Prof. Eppler, Uni Duisburg-Essen)

Dispersion	Durchmesser [nm]	Zetapotential [mV]
1	189,4 +/- 46,1	-33,0 +/- 5,4
2	200,1 +/- 61,7	-38,5 +/- 6,7
3	221,9 +/- 53,7	-29,0 +/- 6,1
4	199,5 +/- 53,8	-39,5 +/- 5,4
5	207,9 +/- 54,0	-30,2 +/- 4,1

Das Zetapotential der PACA-Nanokapseln beträgt ca. -30 bis -40 mV (siehe Tabelle 30) und dementsprechend sollte die elektrostatische Abstoßung ausreichen, um die Dispersionen in verdünnten wässrigen Lösungen zu stabilisieren. Bei sehr hohen Ionengehalten, beispielsweise durch eine hohe Salzkonzentration oder stark saure oder basische pH-Werte, wird die elektrostatische Abstoßung durch die im Dispersionsmittel vorhandenen Ionen verringert. Das nach außen wirksame Potential ist durch die hohe Konzentration an komplementären Ladungsträgern geringer und trägt dann kaum zur Stabilisierung der Dispersion bei.

Im Gegensatz zu den klassischen galvanischen Bädern wird mit Synperonic PE/F68 ein nichtionisches Tensid verwendet. Die Dispersion ist nicht auf eine elektrostatische

Abstoßung der Partikel angewiesen und es zeigt sich, dass die sterische Abstoßung des Tensides die Dispersion auch bei hohen Ionenkonzentrationen bei 20°C ausreichend stabilisiert.

Die Temperatur der nickelhaltigen Nanokapseldispersion in dieser Messreihe ist identisch zu den zuvor durchgeführten Untersuchungen an frisch hergestellten Nanokapseldispersionen. Man kann also annehmen, dass die Mobilität der Nanokapseln im Vergleich zu vorherigen Messungen nicht temperaturbedingt erhöht ist. Eine temperaturinduzierte Agglomeration der Partikel ist unter diesen Umständen nicht zu erwarten. Die Entwicklung der Partikelanzahl im Histogramm (Tabelle 16) unterstützt diese Annahme, denn sie zeigt eine im Rahmen der Messgenauigkeit stabile Partikelkonzentration in der Dispersion an. Die Anzahl der bei den Messungen beobachteten Partikel steigt unter Annahme einer linearen Funktion um 0,51 pro Stunde.

Für den Fall einer fortschreitenden Agglomeration zeigt sich im Particle Tracking eine Verringerung der Kapselkonzentration und somit auch eine Abnahme der Partikelanzahl im Histogramm. Gleichzeitig tritt ein Anstieg im mittleren hydrodynamischen Radius auf, da zwei oder mehrere Partikel zu einem neuen Partikel zusammenkommen und als größerer, weil langsamerer Partikel detektiert werden. In Abbildung 58 wird der Zusammenhang zwischen der Vergrößerung des hydrodynamisch wirksamen Partikelradius und der daraus resultierenden Verringerung der Einzelverschiebungen  $S$  dargestellt:

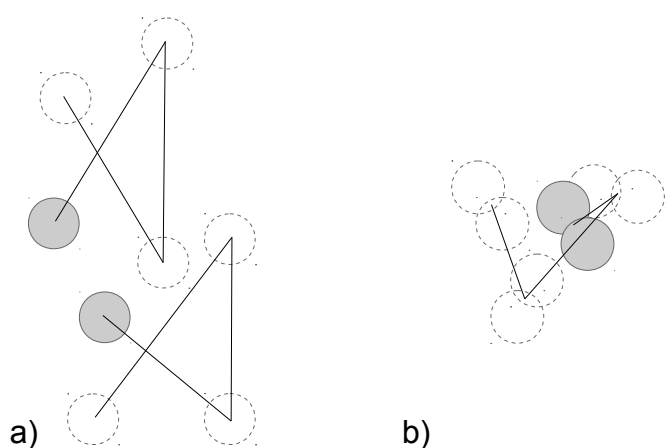


Abbildung 58: Schema der mikroskopischen Bewegung a) einzelner und b) agglomerierter Partikel

Das messbare mittlere Verschiebungsquadrat  $\overline{S^2}$  der beiden einzelnen Partikel in Abbildung 58a) ist größer als  $\overline{S^2}$  für das Partikelagglomerat in Abbildung 58b). Gemäß Gleichung 2.8 resultiert daraus, bei ansonsten gleichen Bedingungen, ein größerer

hydrodynamischer Radius für dieses Agglomerat. Tritt dieses Phänomen häufiger auf und werden nicht nur Partikelpaare oder -tripel, sondern auch größere Agglomerate gebildet, so verschiebt sich der mittlere hydrodynamische Radius des vermessenen Partikelensembles kontinuierlich zu größeren Werten.

Die Kapselhülle erweist sich gegen die vorliegenden Bedingungen ebenfalls als stabil. Die auch unter stark sauren Bedingungen vorhandenen Spuren von Basen in wässrigen Dispersionen führen zu Abstrahierung des terminalen Protons der Polymerkette und zu De- und Repolymerisationsreaktionen<sup>[115]</sup> von Poly(alkylcyanoacrylaten). Aus der kontinuierlichen Repolymerisation resultiert vermutlich eine Verringerung der initialen Polymerkettenlänge und die Einstellung einer Gleichgewichtskettenlänge. Eine vollständige Depolymerisation tritt nicht auf<sup>[115, 116]</sup>. Einzig eine thermische Depolymerisation der Cyanoacrylate kann negativ auf die Stabilität der Kapselhülle einwirken. Laut Literatur<sup>[30, 117, 118]</sup> tritt diese aber erst bei reduziertem Druck und ab ca. 160°C auf und ist unter den vorliegenden Bedingungen nicht zu erwarten.

Die Kapselhülle ist unter diesen Bedingungen ausreichend dicht, um einen Durchtritt des Öls zu verhindern. Eine Ostwaldreifung beziehungsweise eine Phasentrennung zwischen Öl und Wasser kann in den untersuchten Zeiträumen nicht beobachtet werden. Die Anzahl der beobachteten Partikel beim Particle Tracking bleibt auf einem recht hohen Niveau. Der mittlere hydrodynamische Kapseldurchmesser liegt im Mittel über die gesamte Beobachtungszeit bei 249 nm. Die Steigung eines linearen Fits ist mit -0,05 nm/h über die beobachteten 17 Tage (408 h) sehr gering. Die Größenverteilung der Nanokapseln in der Dispersion ist stabil.

#### 6.2.3.2. Entwicklung einer stabilen Dispersion bei 50°C

Die Erhöhung der Badtemperatur auf die in der Nickelgalvanik üblichen 50°C löst in vielen Fällen ein Kollabieren der Dispersion aus. Die Untersuchung in Kapitel 6.1.3.2 „Entwicklung einer stabilen Dispersion bei 50°C“ geht von der Annahme aus, dass eine einzelne Komponente des galvanischen Bades für dieses Verhalten verantwortlich ist. Die erfolgte schrittweise Zugabe der einzelnen Komponenten nach Tabelle 17 zeigt, dass die Verwendung von hochkonzentriertem Nickelsulfat als alleinigem Nickellieferanten für die Stabilität der Dispersion und somit für den Beschichtungsprozess abträglich ist. Die alleinige Verwendung des Nickelchlorides als Nickelquelle hingegen führt zu stabilen Dispersionen. Aus der Badzusammensetzung B wird er-

sichtlich, dass schon eine Reduktion des Sulfatgehaltes zu stabileren Dispersionen führt. Im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung wird im weiteren Verlauf der Arbeit nur ein Teil des Sulfates durch das Chlorid ersetzt, ein vollständiger Austausch des Sulfates durch Chlorid ist nicht erforderlich.

Die Langzeitstabilität des Nanokapsel-Nickelgalvanikbades E bei 50°C zeigt sich in Abbildung 50 und Tabelle 18. Eine Zerstörung der Kapseln wird nicht beobachtet, da sich keine Ölschicht ausbildet und die Anzahl der beobachteten Kapseln für den Beobachtungszeitraum von 48 Stunden auf dem Anfangsniveau bleibt. Eine Agglomeration tritt ebenfalls nicht auf, es setzen sich keine Polymerablagerungen ab und der mittlere hydrodynamische Radius bleibt über den Beobachtungszeitraum nahezu konstant.

Die Entwicklung der mittleren hydrodynamischen Nanokapseldurchmesser in einer Nickel-Watts-Galvaniklösung E bei 50°C über 48 Stunden zeigt eine leichte Verringerung der Kapselanzahl ( $-1,23 \text{ h}^{-1}$ ) in den Messungen, die mittleren hydrodynamischen Kapseldurchmesser bleiben mit 227 nm ( $+0,1 \text{ nm/h}$ ) in diesem Zeitraum nahezu konstant.

#### 6.2.3.3. Stabilisierung gegen den galvanischen Prozess

Es zeigt sich, dass nicht nur die Anfangsbedingungen des galvanischen Prozesses einen Einfluss auf die Stabilität der Nanokapseldispersion haben, sondern auch die Bedingungen des laufenden galvanischen Prozesses. Dazu gehört neben der erhöhten Badtemperatur auch eine konstante Bewegung des Bades. Beide Einflussparameter führen zu einer deutlich erhöhten Partikelbewegung und -geschwindigkeit. Bewegen sich nun zwei Partikel mit höherer Geschwindigkeit als in der bisher stabilen Dispersion aufeinander zu, so können die repulsiven Kräfte überwunden werden (siehe Kapitel 2.3.5). Die Partikel agglomerieren. Wenn ausreichend große Agglomerate entstanden sind, werden diese an den Gefäßwänden oder an der zu beschichtenden Oberfläche abgelagert. Aus prozesstechnischen Gründen ist eine deutlich reduzierte Badtemperatur oder ein unbewegtes galvanisches Bad nicht möglich, die abgeschiedenen Nickelschichten sind von minderwertiger Qualität und für weitere Untersuchungen nicht zu gebrauchen.

Um die nickelhaltigen Nanokapseldispersionen gegenüber diesen mechanischen Bedingungen zu stabilisieren, wird die Zugabe von zusätzlichen oberflächenaktiven Substanzen geprüft. Dazu werden ausgesuchte Tenside in unterschiedlichen Konzentrationen zu den Nickelgalvanik-Dispersionsbädern gegeben. Üblicherweise werden Tenside zu galvanischen Bädern gegeben, um eine schnellere Ablösung der durch Überspannung an den Oberflächen entstehenden Gasblasen zu erreichen. Aus der Klasse der üblicherweise verwendeten ionischen Tenside werden einige ausgesuchte Verbindungen ebenso auf ihre Eignung zur Stabilisierung der Dispersion geprüft wie schon in der ursprünglichen Nanokapseldispersion verwendete nichtionische Tenside. Die Stabilität der Dispersion nach der Galvanik sowie der makroskopische Zustand der abgeschiedenen Schichten werden beurteilt.

Die Verwendung von Natriumdodecylsulfat (SDS) als typischen Vertreter der anionischen Tenside zeigt (siehe Tabelle 21) eine deutliche Steigerung der Dispersionsstabilität über den gesamten Zeitraum eines galvanischen Prozesses. Die Nanokapseln in allen galvanischen Bädern E bis I bleiben dispergiert. Die Schichten aus den Bädern E und H sind stabil haftend, aber sehr rau.

Alle geprüften Vertreter der Klasse der kationischen Tenside (siehe Tabelle 23 bis Tabelle 25) zeigen eine Verbesserung der Wirkung bei der Dispersionsstabilisierung mit steigender Nickelsalzkonzentration. Die am höchsten konzentrierten Bäder E und I können erfolgreich für den Zeitraum des galvanischen Prozesses stabilisiert werden. Die abgeschiedenen Schichten sind jedoch von mangelhafter Qualität und können für weitere Untersuchungen nicht verwendet werden.

In der Klasse der nichtionischen Tenside zeigt Triton X-100 eine gute Stabilisierung der Dispersion (siehe Tabelle 27). Triton X-100 lagert sich scheinbar auch an der Grenzfläche zwischen Substrat und Bad an, so dass alle abgeschiedenen Schichten direkt vom Substrat abblättern. Diese Schichten können nicht für weitere Untersuchungen oder Tests herangezogen werden.

Die besten Ergebnisse (siehe Tabelle 26) werden mit dem nichtionischen Tensid Synperonic PE/F68 erzielt. Die Dispersion wird bei der geringsten Nickelkonzentration (Bad F) und den beiden höchsten Nickelkonzentrationen (Bäder E und I) sehr gut stabilisiert. Die Oberflächenqualität der abgeschiedenen Schicht ist bei der geringsten Nickelkonzentration sehr gut. Die Schichtqualität des hochkonzentrierten Nickel-

bad es E ist gut und es wird unter Zugabe von 0,5 g/L Synperonic PE/F68 als Referenzbad für die Abscheidung von Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten verwendet.

#### 6.2.3.4. Dispersionsstabilität während und nach der galvanischen Abscheidung

Abschließend wird überprüft, ob das galvanische Bad E innerhalb des galvanischen Prozesses und auch nach der Anwendung über eine Dauer von mehreren Tagen stabil verbleibt oder durch den Einfluss des galvanischen Prozesses im Nachhinein kollabiert.

In Abbildung 51 sowie Tabelle 28 zeigt sich für den 30 minütigen galvanischen Prozesses ein Mittelwert des mittleren hydrodynamischen Kapseldurchmessers von 251 nm. Ein Trend zu einer Verringerung oder Vergrößerung des mittleren hydrodynamischen Durchmessers mit dem Fortschreiten des galvanischen Prozesses ist innerhalb der untersuchten 30 Minuten nicht erkennbar. Die Anzahl der detektierten Partikel während des galvanischen Prozesses steigt unter der Annahme einer linearen Näherung um 6,3 Partikel oder 2% pro Minute an. Diese kontinuierliche Änderung kann nicht mit einem Zerfall von Nanokapseln in kleinere Teile erklärt werden. Es kann kein aus den Kapsel freigesetztes Öl beobachtet werden. Die hypothetischen Bruchstücke besitzen einen sehr viel kleineren hydrodynamischen Radius als die ursprüngliche Kapsel. Die resultierende Änderung zu deutlich kleineren mittleren hydrodynamischen Radien tritt nicht auf. Die Schwankung in der Anzahl der detektierten Partikel ist wahrscheinlich auf die Probenpräparation zurückzuführen.

Aus den Daten von Tabelle 29 und Abbildung 52 ist ersichtlich, dass der mittlere hydrodynamische Kapseldurchmesser über den gesamten Beobachtungszeitraum nach einem galvanischen Prozess bei einem Mittelwert von 266 nm liegt. Es zeigt sich keine signifikante Änderung des mittleren Partikeldurchmessers (-0,07 nm/h) über die beobachteten 16 Tage (384 h). Die Anzahl der beobachteten Partikel ist über den Lagerungszeitraum stark schwankend, nimmt aber nicht deutlich ab.

Die makroskopischen Beobachtungen in beiden Versuchen weisen auf ein sehr stabiles galvanisches Bad hin. Austretendes Öl kann nicht detektiert werden, alles polymere Material liegt im Beobachtungszeitraum dispergiert vor.

Diese nickelhaltige Nanokapseldispersion ist ausreichend stabil, um als Bad für die Abscheidung von Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten Verwendung zu finden.



## 7. Galvanisch abgeschiedene Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten

Die Intention dieser Dissertation ist die Darstellung von Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten. In den beiden vorangegangenen Kapiteln sind die Grundlagen für eine erfolgreiche Darstellung solcher Schichten gelegt worden. In diesem Kapitel wird der Einfluss der eingebetteten Nanokapseln auf mechanische Eigenschaften von Nickelschichten aufgezeigt. Ferner werden die eingebetteten Nanokapseln elektronenmikroskopisch und rasterkraftmikroskopisch untersucht und nachgewiesen.

### 7.1. Ergebnisse

#### 7.1.1. Mechanische Charakterisierung von Nickelschichten

Die tribologischen Messungen<sup>IV</sup> werden an Schichten mit und ohne Nanokapselzusatz durchgeführt. Als Basisbad wird ein klassisches Nickel-Watts-Bad verwendet, da diese Untersuchungen vor der Badoptimierung (siehe Kapitel 6.1.3) stattfinden.

##### 7.1.1.1. Einfluss von Nanokapseln in Nickelschichten

Die Schichten werden auf entfettetem und poliertem Stahl aufgetragen. Die Abscheidparameter sind eine Badtemperatur von 50°C, eine Stromdichte von 7,5 A/cm<sup>2</sup> und eine Abscheidedauer von 20 Minuten. Es resultiert eine Schicht mit einer Dicke von 30,7 µm.

Tabelle 31: Badzusammensetzung Tribologie

Badzusammensetzung	
Borsäure	40 g/L
NiSO <sub>4</sub> • 6H <sub>2</sub> O	360 g/L
NiCl <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O	10 g/L
Natriumsaccharin	60 mg/L

IV Alle Bäder und Schichten für die tribologischen Messungen wurden von C. dos Santos (Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart) dargestellt. Alle Daten und elektronenmikroskopischen Aufnahmen der tribologischen Proben und Messungen wurden freundlicherweise von C. dos Santos (Fraunhofer-Institut IPA, Stuttgart) zur Verfügung gestellt.

Dem Basisbad wird Natriumsaccharin zugegeben, um die inneren mechanischen Spannungen der galvanisch aufgetragenen Nickelschicht zu verringern. Die Reduktion der mechanischen Spannungen führt zu höherer Haftung und gesteigerter Stabilität der abgeschiedenen Nickelschichten<sup>[119, 120]</sup>. Durch die Verwendung von Nickelchlorid wird die elektrische Leitfähigkeit der Lösung erhöht und die Anodenreaktion unterstützt<sup>[121, 122]</sup>.

Beide galvanischen Bäder werden während der Abscheidung kontinuierlich gerührt. Zur Darstellung von Oberflächen mit eingebetteten Nanokapseln wird 40 ml/L einer Nanokapseldispersion (Darstellung siehe Kapitel 4.3) zu dem Bad gegeben.

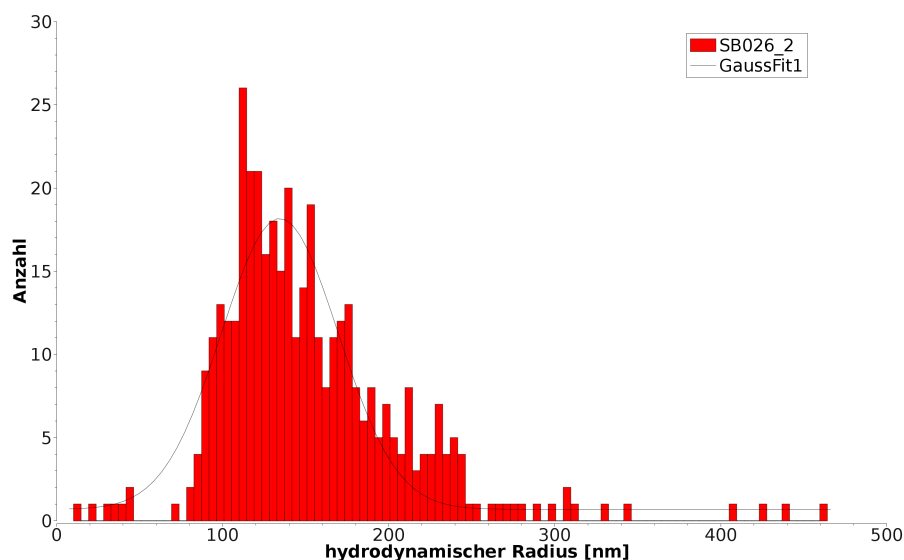


Abbildung 59: Größenhistogramm und Gauß-Fit der verwendeten Nanokapseldispersion

Das Histogramm in Abbildung 59 zeigt beispielhaft die Größenverteilung einer in einer galvanischen Abscheidung verwendeten Nanokapseldispersion. Der mittlere hydrodynamische Radius der Nanokapseln beträgt hier 135 nm bei einer Halbwertsbreite von 70 nm. Dabei wird wie in Kapitel 5.1.5 beschrieben von einer Gauß-Verteilung der Partikelradien ausgegangen.

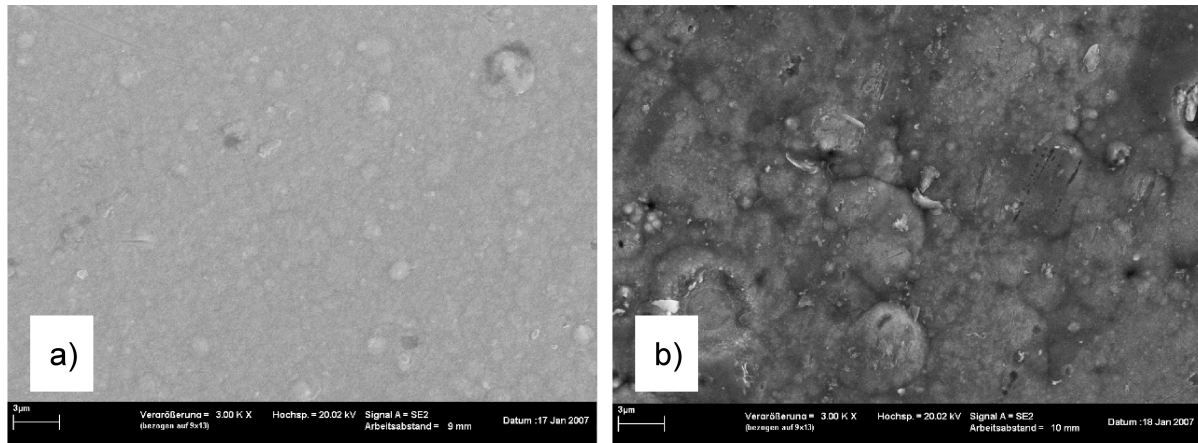


Abbildung 60: REM Aufnahmen von Nickeloberflächen a) ohne Nanokapseln und b) mit eingebetteten Nanokapseln (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart)

Die beiden vorangehenden REM-Aufnahmen (Abbildung 60a) und b)) zeigen den Unterschied in der Oberflächenmorphologie der abgeschiedenen Schichten. Die Schicht ohne Kapseln (Abbildung 60a)) erscheint homogener und glatter als die Schicht mit eingebetteten Kapseln (Abbildung 60b)).

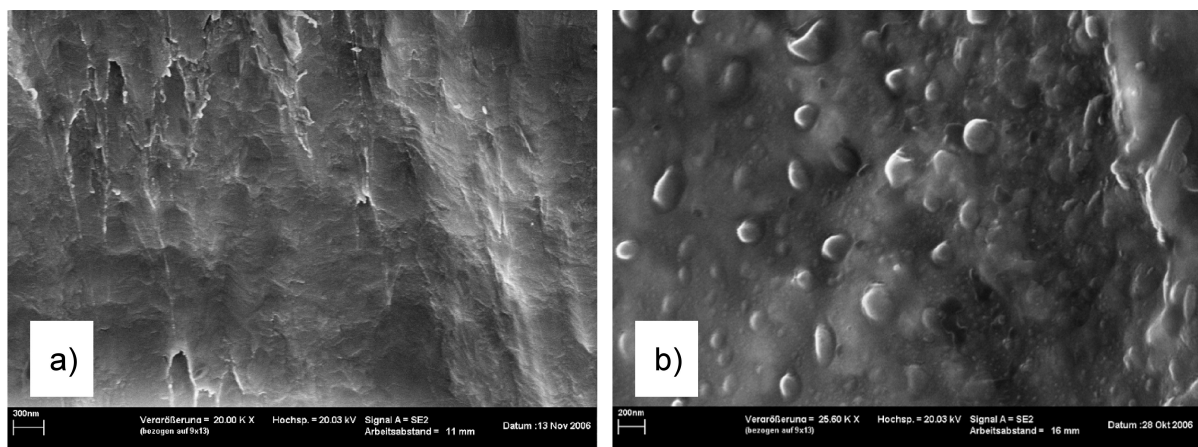


Abbildung 61: REM Aufnahmen der Bruchfläche einer Nickelschicht a) ohne Nanokapseln und b) mit Nanokapseln (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart)

Die Abbildung 61 zeigt REM-Aufnahmen der aufgebrochenen Schichten. Es ist ein Ausschnitt des Schichtquerschnittes an der Bruchkante zu sehen. In der Abbildung 61b) sind deutlich ovale und kugelförmige Strukturen mit Durchmessern von 200 bis 300 nm zu erkennen.

Beide Schichten werden einem tribologischen Test unterzogen. Die Messparameter der tribologischen Messungen sind eine Normalkraft von 4 N, eine Hublänge von

10 mm und eine Geschwindigkeit von  $5 \text{ mm s}^{-1}$ . Anschließend wird der Reibwert  $\mu$  gegen die Anzahl der Hbe aufgetragen.

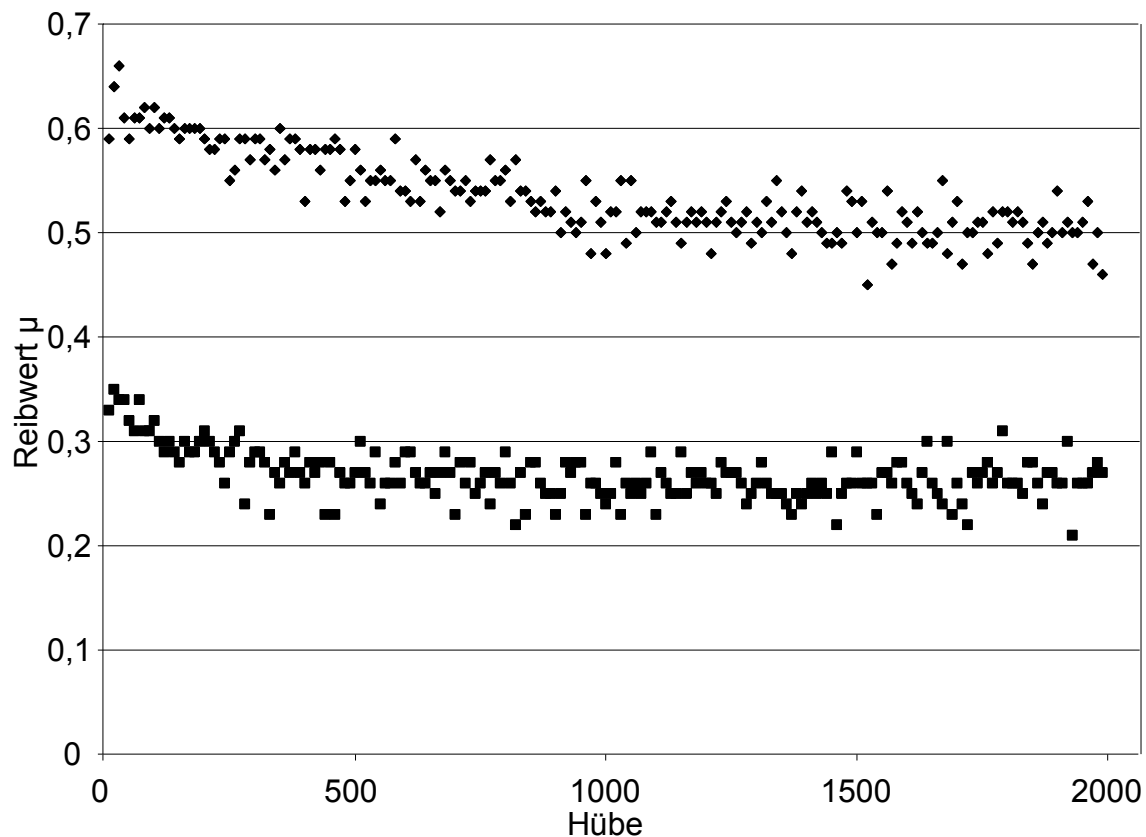


Abbildung 62: Tribologische Messung einer Nickelschicht ohne Nanokapseln (Raute  $\blacklozenge$ ) und einer Nickelschicht mit Nanokapseln (Quadrat  $\blacksquare$ ) (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart)

Die beiden Schichten verhalten sich dabei deutlich unterschiedlich. Die Nickelschicht ohne eingebettete Nanokapseln beginnt bei einem Reibwert von  $\mu(\text{ohne NK, Start}) = 0,62$  und erreicht am Ende der Messung einen Reibwert  $\mu(\text{ohne NK, Ende}) = 0,50$ . Die angegebenen Start- und Endwerte der tribologischen Messungen sind die Durchschnittswerte der ersten bzw. letzten 5 Messwerte der entsprechenden Messung.

Sind Nanokapseln in die Schicht eingebettet, so beginnt die Messung bei einem deutlich geringeren Reibwert von  $\mu(\text{NK, Start}) = 0,34$  und fällt bis zum Ende der Messung auf  $\mu(\text{mit NK, Ende}) = 0,27$ .

Zusätzlich werden REM-Aufnahmen von der Oberfläche in der Reibspur der tribologischen Messung erstellt.

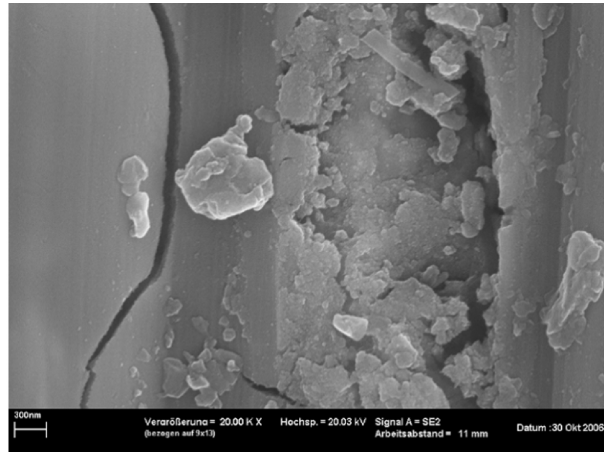


Abbildung 63: REM Aufnahme einer typischen Reibspur einer Nickelschicht ohne Nanokapseln nach der tribologischen Messung (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart)

Die REM-Aufnahme in der Abbildung 63 zeigt Abrieb in der Reibspur der Nickelschicht ohne Nanokapseln und einen Riss in der Nickelschicht. Das Material erscheint spröde.

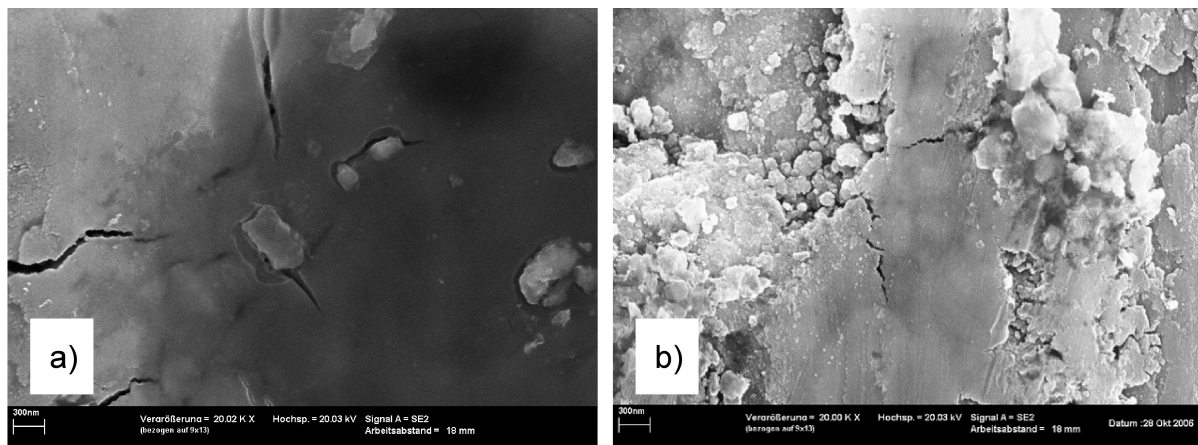


Abbildung 64: REM Aufnahmen in der Reibspur der Nickelschicht mit Nanokapseln nach der tribologischen Messung (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart)

Die Abbildung 64a) zeigt einen Bereich in der Reibspur der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht. Dort sind mehrere Risse sichtbar und eine geringe Menge an abgelagertem Abriebmaterial. In der Abbildung 64b), an einer weiteren Position in der Reibspur, ist eine große Menge Abriebmaterial zu erkennen. Dieses ist durch die wiederholte mechanische Belastung während des Tests neuerlich zusammengedrückt.

### 7.1.1.2. Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften von der Kapselmenge im galvanischen Bad

Um eine Abhängigkeit des Reibwertes von der Kapselmenge in dem galvanischen Bad zu ermitteln, werden Nickel-Watts-Bäder mit ansteigenden Anteilen an Nanokapseldispersion versetzt. Die daraus abgeschiedenen Schichten werden tribologisch untersucht und der Reibwert nach 2000 Hieben gegen den Volumenanteil der Nanokapseldispersion aufgetragen:

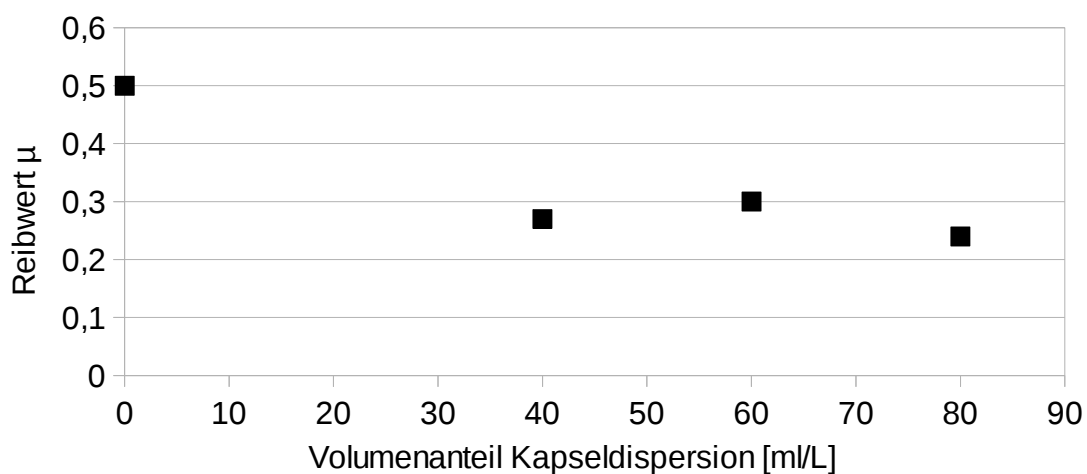


Abbildung 65: Abhängigkeit des Reibwertes vom Volumenanteil der Nanokapseldispersion im galvanischen Bad (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart)

Tabelle 32: Abhängigkeit des Reibwertes vom Volumenanteil der Nanokapseldispersion im galvanischen Bad

Volumenanteil Kapseldispersion [ml/L]	Reibwert $\mu$ nach 2000 Hieben
0	0,50
40	0,27
60	0,30
80	0,24

Der Gang der Messwerte zeigt keine direkt ersichtliche Abhängigkeit des Reibwertes von der Konzentration der Nanokapseln im verwendeten galvanischen Bad. Der Reibwert liegt, sobald Nanokapseln in den abgeschiedenen Schichten vorliegen, deutlich unterhalb des Reibwertes einer Nickelschicht ohne Nanokapseln.

## 7.1.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Nickelschichten

Im vorangegangenen Kapitel 6 wird ein nanokapselhaltiges galvanisches Nickelbad auf die Dispersions- und Kapselstabilität optimiert. Weitere wichtige Kriterien sind eine geschlossene und glatte Schicht sowie eine gute Haftung der abgeschiedenen Kompositschicht auf dem Substrat. Das daraus entwickelte Bad E mit Zusätzen eines nichtionischen Tensides, sowie eines aus der Galvanik bekannten Glanzbildners, ist die Basis der in diesem Kapitel dargestellten und untersuchten nanokapselhaltigen Nickelschichten.

Die Schichtquerschnitte der galvanisch abgeschiedenen Kompositschichten werden hier elektronenmikroskopisch<sup>V</sup> untersucht, um eine grafische Darstellung und eine Elementaranalyse der nanokapselhaltigen Bereiche dieser Schicht zu erhalten.

### 7.1.2.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer geschlossenen Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht

Zur Darstellung der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht wird ein Nickel-Galvanikbad E mit 40 ml/L einer Nanokapseldispersion versetzt. Es werden 0,5 g/L Synperonic PE/F68 sowie 0,1 g/L Natriumsaccharin zugegeben. Die Schicht wird bei 50°C und 7,5 A/dm<sup>2</sup> in 10 Minuten auf einem Messingsubstrat abgeschieden. Die Probe wird senkrecht zur Schicht geschnitten und die Schnittebene geschliffen.

Tabelle 33: Abscheideparameter der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht (geschlossen)

Galvanisches Bad:	Nickel-Galvanikbad E
Nanokapseldispersion	40 ml/L
Synperonic PE/F68	0,5 g/L
Natriumsaccharin	0,1 g/L
Badtemperatur	50°C
Stromdichte	7,5 A/dm <sup>2</sup>
Abscheidedauer	600 s
Substrat	Messing (poliert, entfettet)

<sup>V</sup> Alle REM und EDX Messungen dieses Kapitels wurden von S. Boukercha (Arbeitskreis Prof. Dr. M. Epple, Universität Duisburg-Essen) durchgeführt.

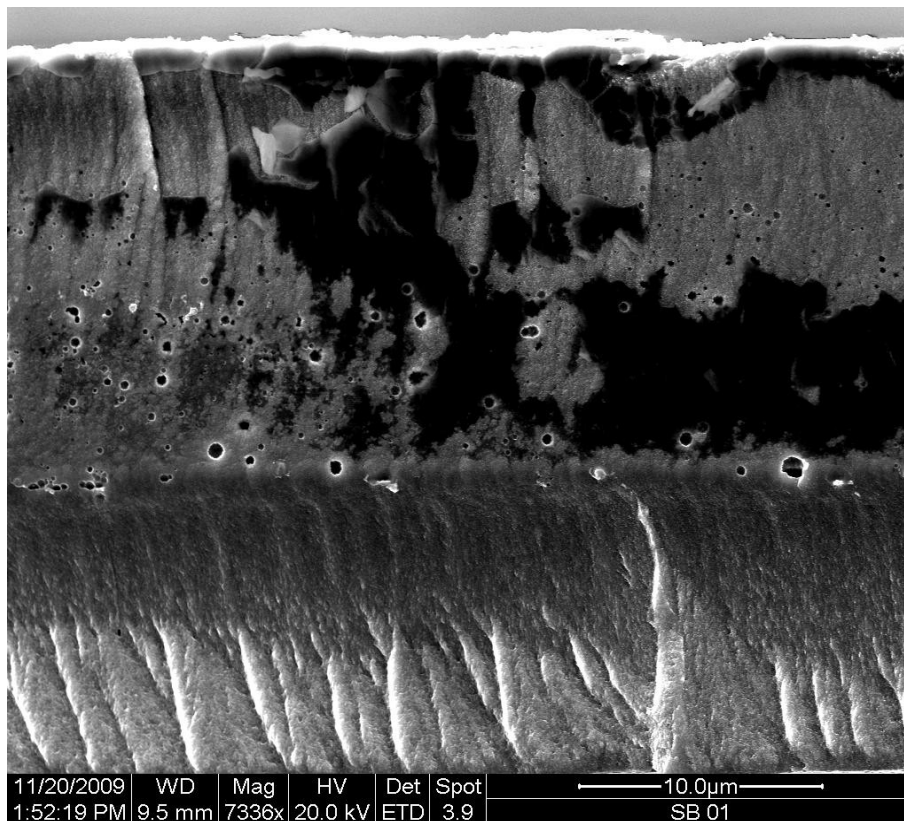


Abbildung 66: REM-Aufnahme Schichtquerschnitt (geschliffen) einer Nickelschicht mit Nanokapseln (S. Boukercha, AK Prof. Epple, Uni Duisburg-Essen)<sup>[12]</sup>

Im unteren Bereich der REM-Aufnahme in Abbildung 66 ist das Messingsubstrat erkennbar. Etwa in der Bildmitte befindet sich die Grenzfläche Messing zu Nickel. Die Oberfläche der Nickelschicht, die vormalige Grenzfläche zum galvanischen Bad, zeigt sich als heller horizontaler Streifen im oberen Bereich dieser REM-Aufnahme. Innerhalb der 15 µm dicken Nickelschicht sind deutlich Hohlräume mit Durchmessern zwischen 220 nm und 600 nm zu erkennen. Die Anzahl der Hohlräume nimmt mit dem Aufbau der Schicht (von Bildmitte nach oben) ab.



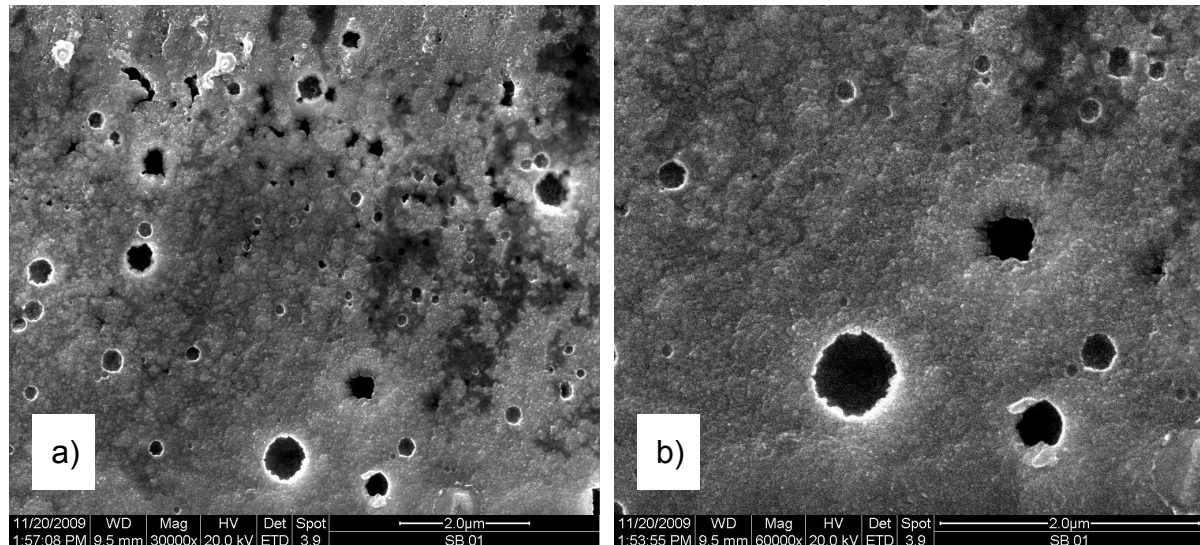


Abbildung 67: REM-Aufnahmen einer Nickelschicht mit Nanokapseln, Detailvergrößerungen (S. Boukercha, AK Prof. Eppler, Uni Duisburg-Essen)<sup>[12]</sup>

In den Detailvergrößerungen in Abbildung 67a) und b) kann man die zumeist runden, in den Durchmessern sehr unterschiedlichen Hohlräume gut erkennen.

#### 7.1.2.2. Elementaranalyse einer mechanisch belasteten Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht

Zur Darstellung der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht wird ein Nickel-Watts-Bad E mit 40 ml/L einer Nanokapseldispersion versetzt. Es werden 0,5 g/L Synperonic PE/F68 sowie 0,1 g/L Natriumsaccharin zugegeben. Die Schicht wird bei 50°C und 7,5 A/dm<sup>2</sup> in 10 Minuten auf einem Messingsubstrat abgeschieden.

Tabelle 34: Abscheideparameter Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht

Galvanisches Bad:	Nickel-Watts E
Nanokapseldispersion:	40 ml/L
Synperonic PE/F68	0,5 g/L
Natriumsaccharin	0,1 g/L
Badtemperatur:	50°C
Stromdichte:	7,5 A/dm <sup>2</sup>
Abscheidedauer:	600 s
Substrat:	Messing (poliert, entfettet)

Die Schichtprobe wird senkrecht zur Schicht gebrochen und die Bruchfläche wird vor der Untersuchung weder geschliffen noch poliert.

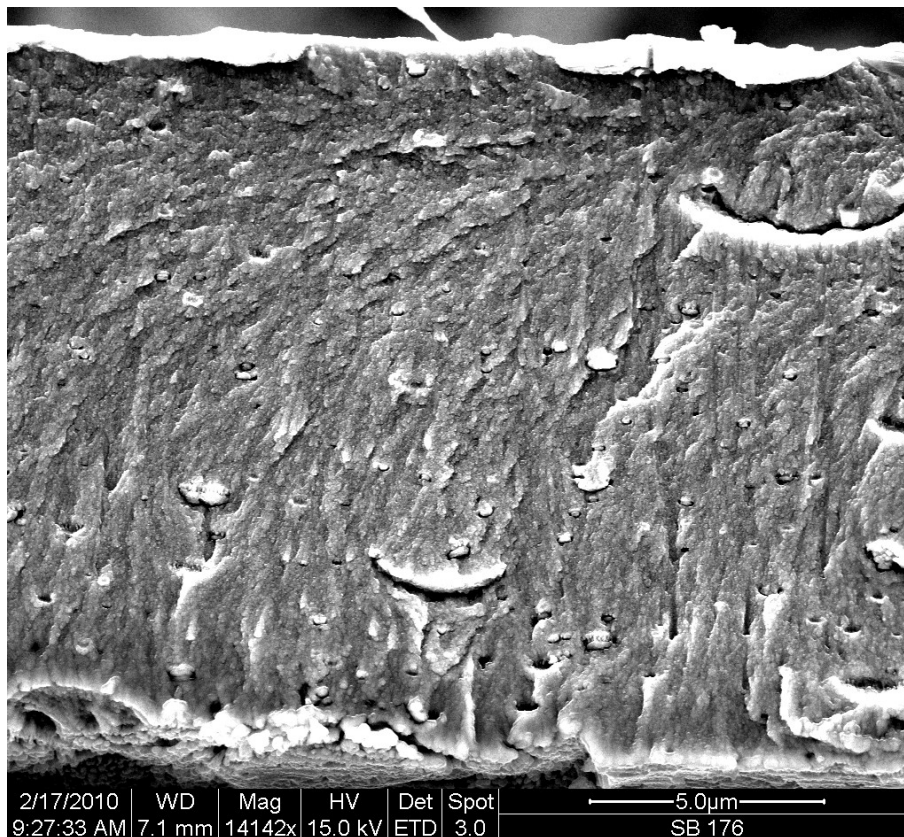


Abbildung 68: REM-Aufnahme Querschnitt einer gebrochenen Nickelschicht mit Nanokapseln (S. Boukercha, AK Prof. Eppler, Uni Duisburg-Essen)

Die REM-Aufnahme Abbildung 68 zeigt die Bruchkante der Nickelschicht und verformte Hohlräume.

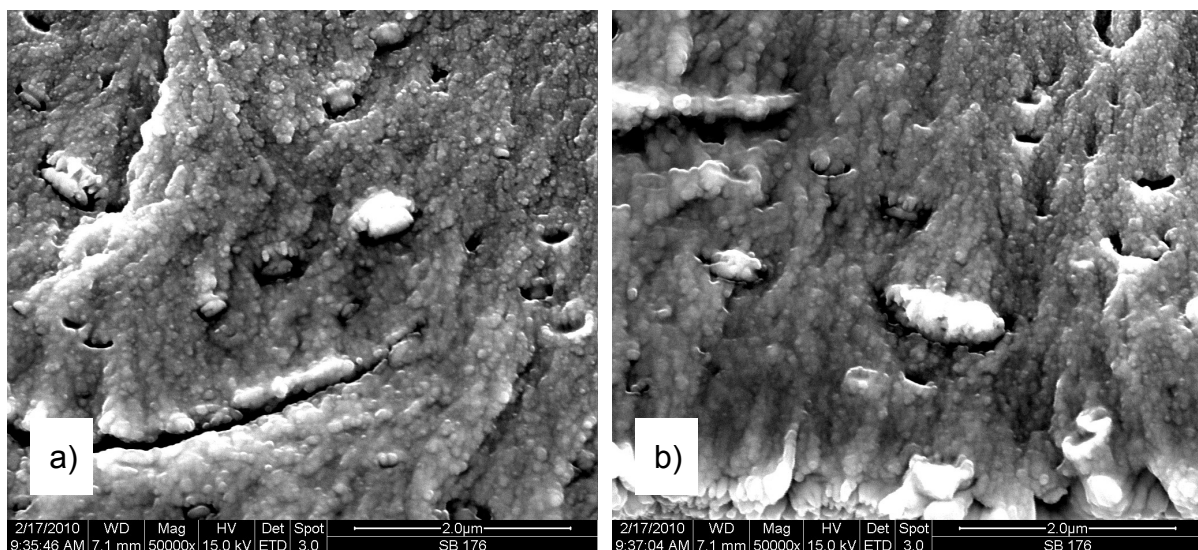


Abbildung 69: REM-Aufnahmen der inneren Struktur mit Hohlräumen, Detailvergrößerungen (S. Boukercha, AK Prof. Eppler, Uni Duisburg-Essen)

In den Detailvergrößerungen in Abbildung 69 sind die Hohlräume als bohnenförmige, teilweise verdeckte Strukturen sehr gut erkennbar.

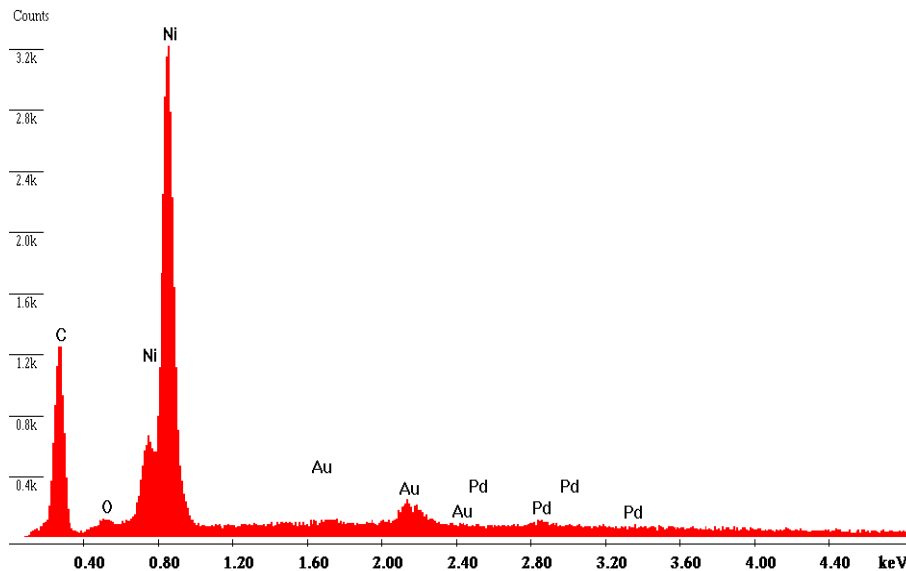


Abbildung 70: Elementaranalyse EDX am Querschnitt einer gebrochenen Nickelschicht mit Nanokapseln (S. Boukercha, AK Prof. Eppler, Uni Duisburg-Essen)

Die an der Bruchkante durchgeführte Elementaranalyse zeigt neben den erwarteten Nickelsignalen auch einen hohen Anteil an Kohlenstoff.

Tabelle 35: Elementaranalyse EDX am Querschnitt einer gebrochenen Nickelschicht mit Nanokapseln

Element	Gewichtsprozent [%]
C K	43,80
O K	1,90
Ni K	54,30

In dieser Probe liegt das Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Nickel bei 81%.

Zu Vergleichszwecken wird eine Nickelschicht ohne Nanokapseln abgeschieden. Zur Darstellung der Nickelschicht wird ein Nickel-Galvanikbad E ohne Nanokapselzusatz verwendet. Es werden 0,5 g/L Synperonic PE/F68 sowie 0,1 g/L Natriumsaccharin

zugegeben. Die Schicht wird bei 50°C und 7,5 A/dm<sup>2</sup> in 10 Minuten auf einem Messingsubstrat abgeschieden.

Tabelle 36: Abscheideparameter der Nickelschicht

Galvanisches Bad:	Nickel-Galvanikbad E
Nanokapseldispersion:	keine
Synperonic PE/F68	0,5 g/L
Natriumsaccharin	0,1 g/L
Badtemperatur:	50°C
Stromdichte:	7,5 A/dm <sup>2</sup>
Abscheidedauer:	600 s
Substrat:	Messing (poliert, entfettet)

Die Probe wird senkrecht zur Schicht gebrochen und die abplatzende Nickeloberfläche kann direkt im Tiefenprofil elektronenmikroskopisch betrachtet werden.

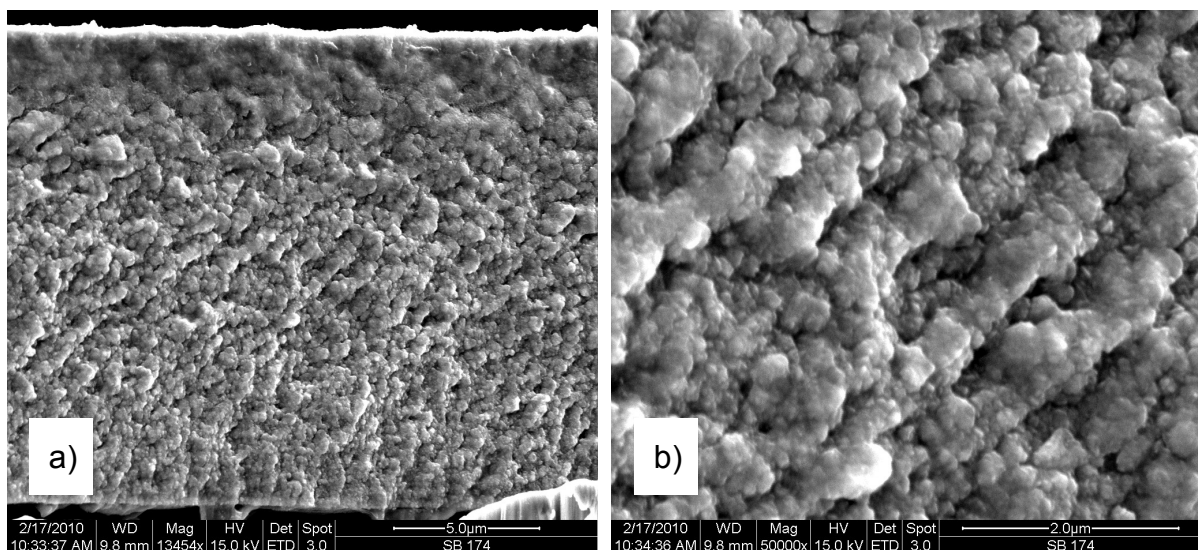


Abbildung 71: REM-Aufnahme einer a) gebrochenen Nickelschicht ohne Nanokapseln, b) Detailvergrößerung (S. Boukercha, AK Prof. Eppler, Uni Duisburg-Essen)

Es wird eine Schichtdicke von 15 µm erreicht. Die Aufnahme der Bruchkante zeigt eine gleichmäßig raue Oberfläche ohne Einschlüsse oder Blasen.

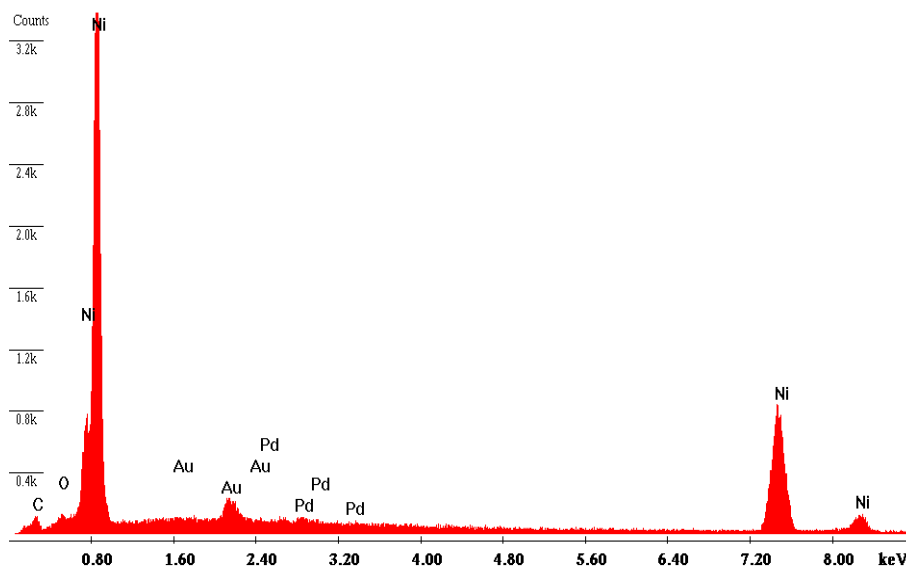


Abbildung 72: Elementaranalyse EDX einer Nickelschicht ohne Nanokapseln (S. Boukercha, AK Prof. Epple, Uni Duisburg-Essen)

Die Elementaranalyse in die Bruchkante hinein zeigt erwartungsgemäß, dass die Schicht hauptsächlich aus Nickel besteht.

Tabelle 37: Elementaranalyse EDX einer Nickelschicht ohne Nanokapseln

Element	Gewichtsprozent [%]
C K	5,33
O K	1,94
Ni K	92,73

Die geringen Mengen an Kohlenstoff und Sauerstoff sind auf Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zurückzuführen.

### 7.1.3. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Nickelschichten

Für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen werden Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten abgeschieden. Das Bad E mit Zusätzen eines nichtionischen Tensides, sowie eines aus der Galvanik bekannten Glanzbildners, ist die Basis der in diesem Kapitel dargestellten und untersuchten nanokapselhaltigen Nickelschichten. Die abgeschiedenen Kompositschichten werden gereinigt und angeätzt.

Die Oberfläche wird mit dem AFM abgerastert und es wird auf eine sprunghafte Änderung der Phasenverschiebung bei gleichzeitiger Erhöhung im Höhenprofil geachtet. An den so detektierten Nanokapseln werden Eindrückversuche durchgeführt und mit Eindrückversuchen der Nickeloberfläche verglichen.

Zur Darstellung der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht wird ein Nickel-Watts-Bad E mit 40 ml/L einer Nanokapseldispersion versetzt. Es werden 0,5 g/L Synperonic PE/F68 sowie 0,1 g/L Natriumsaccharin zugegeben. Die Schicht wird bei 50°C und 7,5 A/dm<sup>2</sup> in 2 Minuten auf einem Messingsubstrat abgeschieden.

Tabelle 38: Abscheideparameter Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht

Galvanisches Bad:	Nickel-Watts E
Nanokapseldispersion:	40 ml/L
Synperonic PE/F68	0,5 g/L
Natriumsaccharin	0,1 g/L
Badtemperatur:	50°C
Stromdichte:	7,5 A/dm <sup>2</sup>
Abscheidedauer:	120 s
Substrat:	Messing (poliert, entfettet)

Die dargestellte Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht ist glänzend, geschlossen und fest haftend. Das gesamte Substrat wird mit VE-Wasser gespült und anschließend gründlich mit Aceton gereinigt, so dass weder Reste vom galvanischen Bad noch von der Isolationsschicht (siehe Kapitel 4.4) auf der Probe verbleiben.

Die Probe wird für 20 Sekunden in einer 2,5 molaren FeCl<sub>3</sub>-Lösung bei 25°C angeätzt. Dies legt eingeschlossene Nanokapseln frei und nach einer gründlichen Reinigung mit VE-Wasser wird die Probe rasterkraftmikroskopisch untersucht.

In den 20 untersuchten Bereichen der Größe 30x30 µm<sup>2</sup> können drei freigelegte Nanokapseln mit den zuvor festgelegten Kriterien detektiert werden. Eine freigelegte Nanokapsel wird exemplarisch im helligkeitscodierten Höhen- und Phasenprofil vor und nach dem Eindrückversuch dargestellt und die Auswertung der Rohdaten erläutert.

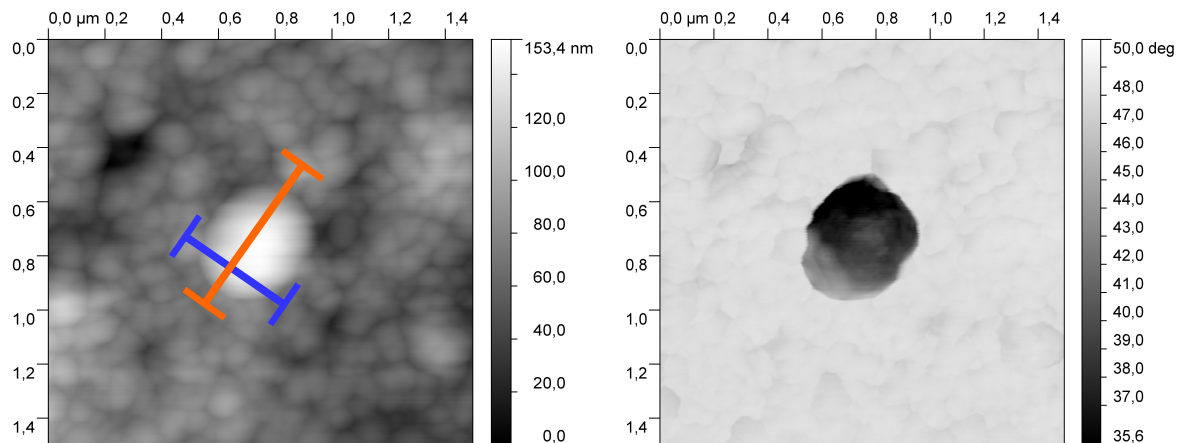


Abbildung 73: Höhe (links) und Phasenverschiebung (rechts) einer PACA-Nanokapsel in Nickel

Die farbcodierten Höhenangaben in Abbildung 73, sowie die Höhenprofile in Abbildung 74 zeigen, dass die untersuchte, exemplarisch ausgewählte Nanokapsel etwa 80 nm aus der Nickeloberfläche herausragt.

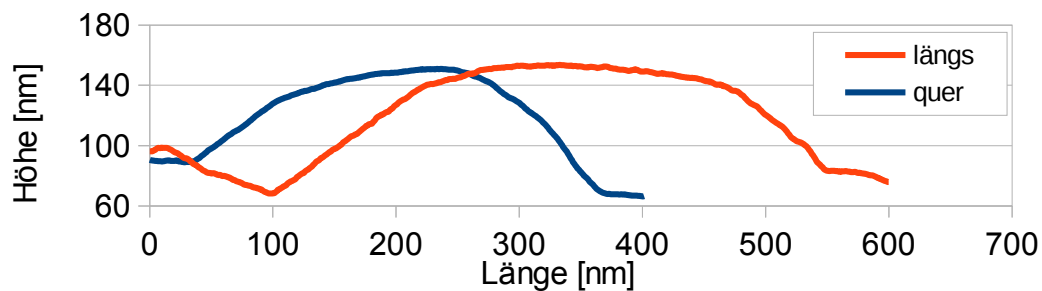


Abbildung 74: Höhenprofile (längs und quer) einer PACA-Nanokapsel in Nickel

In Abbildung 73 ist auch der Unterschied in den Phasenverschiebungen der Nanokapsel und der Nickeloberfläche deutlich sichtbar.

Diese in Nickel eingebettete Kapsel wird mit der Cantileverspitze eingedrückt. Zum Vergleich wird ein Eindrücktest an der umgebenden Nickelschicht durchgeführt. Die Daten des Eindrückens der Oberfläche (trace) und des Rückzuges der Cantileverspitze (retrace) beider Messungen werden in Abbildung 75 dargestellt:

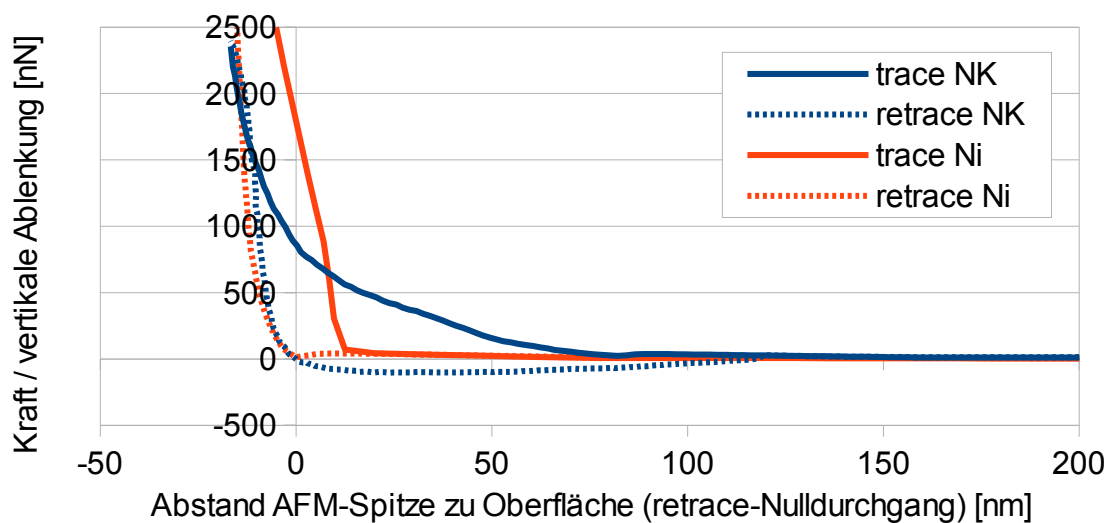


Abbildung 75: Kraft-Weg-Kurven einer PACA-Nanokapsel in Nickel (schwarz) und der Nickeloberfläche (grau)

Der Verlauf der Eindrückkurve der Nickeloberfläche („trace Ni“ in Abbildung 75) zeigt das typische Verhalten einer festen Oberfläche. Die gemessene Kraft steigt direkt mit dem Auftreffen der Cantileverspitze auf die Oberfläche (hier bei 20 nm Abstand zur Oberfläche) sehr schnell sehr stark an. Die Steigung der Kraft-Weg-Kurve beträgt über den gesamten Eindrückbereich nach dem Oberflächenkontakt konstant etwa 150 N/m.

Die Messdaten des Eindrückversuches an der eingebetteten Nanokapsel („trace NK“ in Abbildung 75) weisen einen deutlich anderen Verlauf auf. Die Steigung der Kraft-Weg-Kurve ist zu Beginn der Messung, beim Auftreffen auf die Kapseloberfläche und somit einem Abstand von 78 nm zur umgebenden Oberfläche, mit 4,2 N/m sehr viel geringer als bei der Vergleichsmessung auf der Nickeloberfläche. Während des weiteren Eindrückens der Kapsel wird die Steigung der Kurve kontinuierlich größer und in Höhe der umgebenden Oberfläche beträgt die Steigung 56,5 N/m. Anschließend nähert sich die Steigung der Kraft-Weg-Kurve der Nanokapsel dem Verhalten der Nickeloberfläche an. Im weiteren Verlauf der Messung leistet die untersuchte Nanokapsel immer stärkeren mechanischen Widerstand, bis am Ende der Kraft-Weg-Kurve ein Anstieg von 143 N/m gemessen wird.



Tabelle 39: Daten der Eindrückversuche der exemplarischen PACA-Nanokapsel in Nickel und der Nickeloberfläche

	Anfangssteigung [N/m]	Eindrück- arbeit [fJ]	Eindringtiefe [nm]
Nanokapsel 1	4,2	8,2	54
Nickeloberfläche	148,2	7,5	10

Im Anschluss des Eindrückversuches wird der untersuchte Bereich erneut abgerastert und grafisch dargestellt:

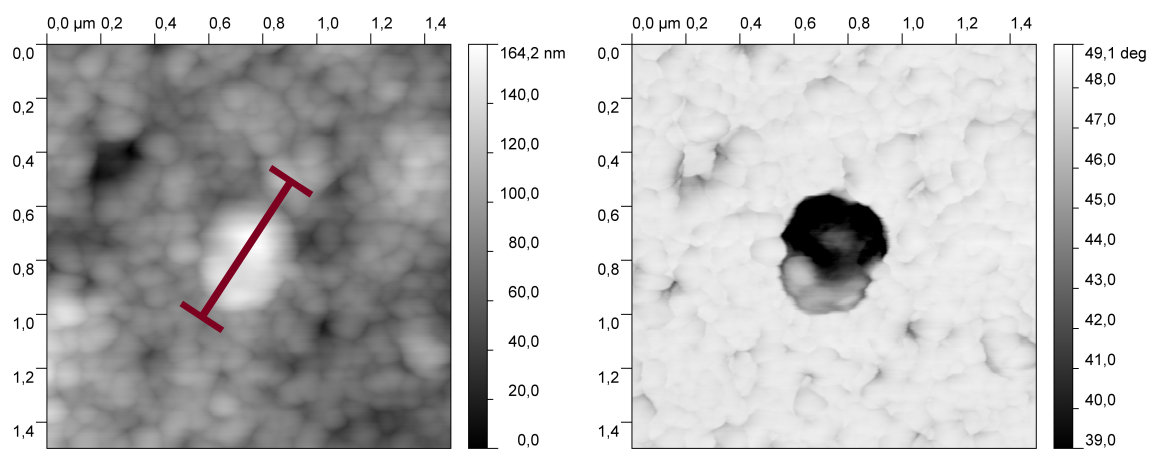


Abbildung 76: Höhe (links) und Phasenverschiebung (rechts) der eingedrückten PACA-Nanokapsel in Nickel

Das hellkeitscodierte Höhenbild (Abbildung 76 links) weist zunächst wenig Unterschied zur vorherigen Aufnahme auf. Deutlicher ist der Unterschied an der Änderung der Phasenverschiebung zu erkennen. Dort zeigt sich der Auftreffpunkt des Eindrückversuches als dunkler Bereich mittig auf der Nanokapsel.

Die Kapsel ist eingedrückt und geschlossen. Im Bereich um die Kapsel herum kann kein ausgetretenes Material beobachtet werden, die Phasenverschiebung hat hier den gleichen Wert wie die restliche Nickeloberfläche.

In Abbildung 77 werden die Höhenprofile entlang der Hauptachse der Nanokapsel im direkten Vergleich dargestellt:

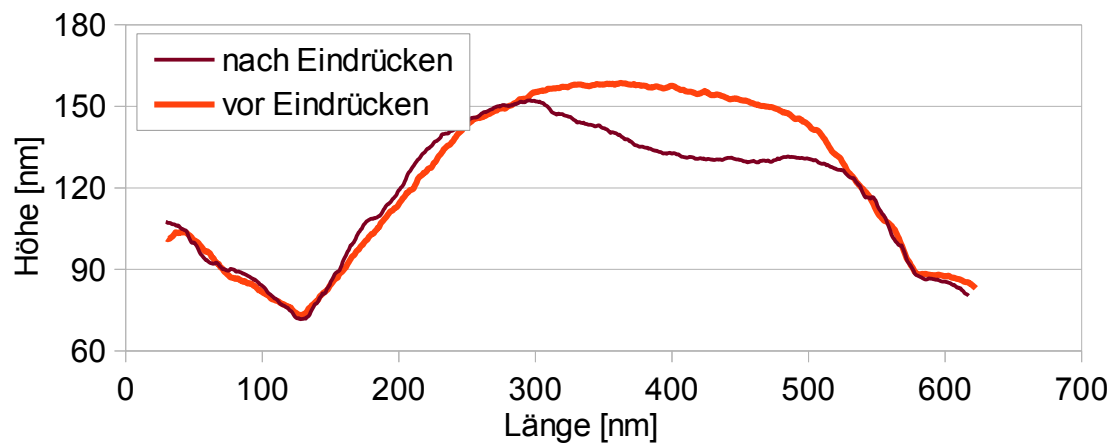


Abbildung 77: Höhenprofile (längs) der PACA-Nanokapsel in Nickel vor und nach dem Eindrücken

Die Vertiefung an der Kapseloberfläche, bedingt durch den Eindrückversuch, ist im Höhenprofil deutlich sichtbar. Im Gegensatz zu vorhergehenden Messungen an freien Kapseln (siehe Kapitel 6.1.2) ist hier kein Kapselinhalt ausgetreten, an den Seiten der Kapsel sind keine Aufwerfungen durch verdrängtes Material erkennbar.

Abschließend werden die ausgewerteten Eindrückversuche und Phasenverschiebungen der drei untersuchten Nanokapseln tabellarisch dargestellt.

Tabelle 40: Daten der Eindrückversuche der drei PACA-Nanokapseln in Nickel und der Nickeloberfläche

	Anfangssteigung [N/m]	Eindrück- arbeit [fJ]	Eindringtiefe [nm]
Nanokapsel 1	4,2	8,2	54
Nanokapsel 2	7,2	9,2	53
Nanokapsel 3	7,1	8,4	47
Nickeloberfläche	148,2	7,5	10

Tabelle 41: Daten der mittleren Phasenverschiebung der PACA-Nanokapseln in Nickel und der Nickeloberfläche

	mittl. Phasenverschiebung Nanokapsel [°]	mittl. Phasenverschiebung Nickeloberfläche [°]
Nanokapsel 1	36,8	47,9
Nanokapsel 2	58,8	75,6
Nanokapsel 3	47,5	59,4

## 7.2. Diskussion

### 7.2.1. Mechanische Charakterisierung von Nickelschichten

#### 7.2.1.1. Einfluss von Nanokapseln in Nickelschichten

Die beiden zu Vergleichszwecken dargestellten Nickelschichten unterscheiden sich ausschließlich durch die Zugabe von 40ml/L einer Nanokapseldispersion zum zugrunde liegenden galvanischen Bad. Beide Schichten haben eine Stärke von 30,7  $\mu\text{m}$  und die verwendeten Nanokapseln haben Durchmesser zwischen 200 nm und 340 nm (siehe Abbildung 59). Die in der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht enthaltenen Nanokapseln durchstoßen die Metallschicht nicht.

In Abbildung 60a) wird die reine Nickelschicht dargestellt. Die Oberfläche besitzt eine geringe Rauigkeit, ist geschlossen und es sind nur wenige Oberflächenfehler sichtbar. Die Oberfläche der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht in Abbildung 60b) hingegen sieht sehr rau und uneben aus. Es sind große runde Fehlstellen in der Oberfläche zu erkennen, teilweise wie eingeschlossene oder aufgebrochene Blasen aussehend.

Die Abbildungen 61a) und b) zeigen REM-Aufnahmen der Bruchflächen von beiden Schichten. In der Schicht ohne Nanokapseln (Abbildung 61a)) sind die vertikal verlaufenden Risse erkennbar, die durch das Aufbrechen und Biegen der Schicht auftreten. Weitere Strukturen oder Einschlüsse sind nicht sichtbar. Die Nickelschicht mit Nanokapseln hingegen weist kugelförmige und ovale Strukturen auf, deren Durchmesser zwischen 150 und 300 nm liegen. Ob diese Strukturen erhaben oder eingepreßt sind, lässt sich bei dieser Aufnahme nicht bestimmen. Die Größenordnung dieser Strukturen passt sehr genau mit der Größenverteilung der im galvanischen Bad verwendeten Nanokapseln überein.

Die REM-Aufnahmen geben keinen direkten Beweis, dass diese Blasen oder Kugelstrukturen mit Nanokapseln gefüllt sind. Die beiden Schichten werden zusätzlich tribologisch untersucht, um einen Unterschied zwischen der nicht funktionalisierten Nickelschicht und der mit ölgefüllten Nanokapseln funktionalisierten Schicht nachzuweisen. In den tribologischen Messungen (siehe Abbildung 62) verhalten sich die beiden Schichten deutlich verschieden. Die Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht hat

einen, im Vergleich zu der Nickelschicht ohne Nanokapseln, um 46% reduzierten Reibwert. Diese Verringerung des Reibungswiderstandes, die über den gesamten Messverlauf nahezu konstant bleibt, lässt auf ein Schmiermittel schließen, welches über die gesamte Messdauer kontinuierlich freigesetzt wird. Die REM-Aufnahmen in den Reibspuren nach den Messungen zeigen, dass die Schicht ohne Nanokapseln (siehe Abbildung 63) zu sprödem Verhalten neigt und der Abrieb kristallin und kantig erscheint. Die Reibspur der Schicht mit eingebetteten Nanokapseln (siehe 64b)) zeigt, dass Metallabrieb mit flüssigen oder polymeren Materialien vermischt wird und als pastöse Masse in der Reibspur kleben bleibt.

#### 7.2.1.2. Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften von der Kapselmenge im galvanischen Bad

In der Abbildung 65 und der Tabelle 32 wird die Änderung des Reibwertes  $\mu$  in Abhängigkeit von der Kapselmenge aufgezeigt, welche dem galvanischen Bad zuge-setzt wird. Das nanokapselhaltige galvanische Basisbad enthält 40 ml/L Nanokapsel-dispersion, was 0,08 Vol.-% entspricht. Diese Menge wird in den weiteren Bädern auf 60 ml/L und 80 ml/L erhöht, so dass 0,12 Vol.-% und 0,16 Vol.-% Nanokapseln im galvanischen Bad vorliegen. Typische feststoffhaltige Bäder für die Dispersionsvernickelung enthalten 5 bis 30 Gew.-% Feststoff im galvanischen Bad<sup>[123]</sup>, das entspricht, abhängig von den Materialeigenschaften, 1 bis 15 Vol.-%. Der Volumenanteil an Nanokapseln ist somit sehr viel geringer als der Anteil an Feststoffen in gängigen Dispersionsvernickelungsbädern. Diese geringen Konzentrationen an dispergiertem Material zeigen, trotz der vergleichbar kleinen Menge, einen sehr großen Einfluss auf die Schichteigenschaften.

Sowohl die elektronenmikroskopischen Aufnahmen 61a) und b) mit dem Vergleich der Schichten mit und ohne Nanokapseln, als auch die signifikante Reduktion des Reibwertes (Abbildung 62 und 65) verdeutlichen diese Änderungen an der Schicht, sobald Nanokapseln im galvanischen Bad vorhanden sind.

Die in dieser Arbeit dargestellten galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten und Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten erreichen ähnliche Reibwerte wie selbstschmierende galvanisch und stromlos abgeschiedene Nickel-Phosphor-Schichten und Nickel-Phosphor-PTFE-Kompositschichten<sup>[101, 102]</sup>. Die verwendeten PTFE-Parti-

kel haben einen Durchmesser von 500 nm und werden in Mengen von 10, 20 und 50 g/L dem galvanischen Bad zugegeben, dies entspricht 0,9 Vol.-%, 1,4 Vol.-% und 3,9 Vol.-% PTFE im Bad:

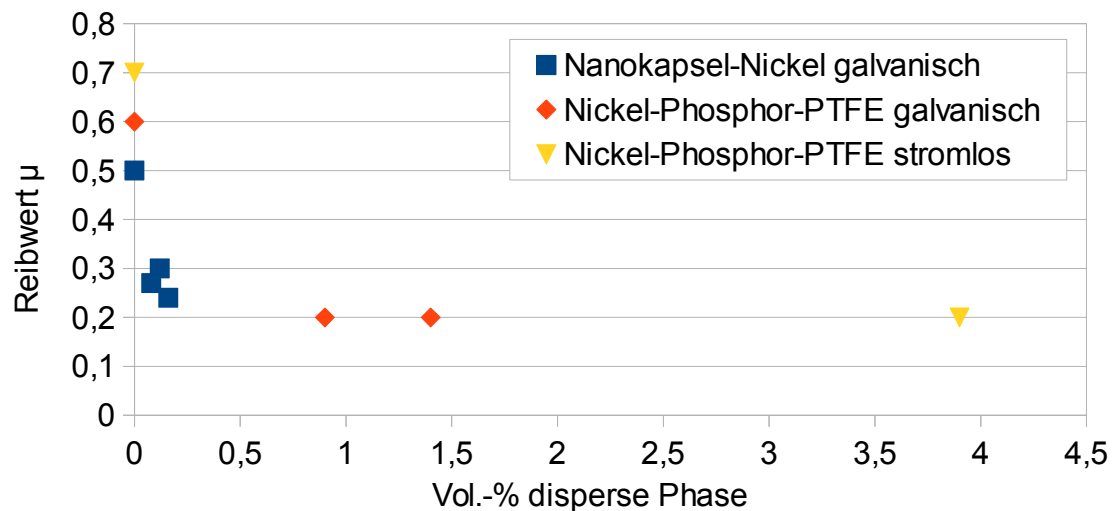


Abbildung 78: Abhängigkeit des Reibwertes vom Volumenprozent der dispersen Phase

Die Nickel-Phosphorschichten ohne disperse Phase haben mit 0,6 und 0,7 einen höheren Reibwert als die reine Nickelschicht, die einen Reibwert von 0,5 aufweist. Dies deutet auf die höhere Abriebfestigkeit der phosphorhaltigen Nickelschichten hin. Die Nickel-Phosphor-PTFE-Kompositschichten erreichen Reibwerte von 0,2 und somit etwas geringere Werte als die Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten dieser Arbeit, die Reibwerte von 0,24 bis 0,3 erreichen.

Es zeigt sich, dass die Erhöhung der Kapselkonzentration im galvanischen Bad um 50% und 100% keine signifikante Änderung des Reibwertes bewirkt. Alle Reibwerte der Nickelschichten mit Nanokapseln liegen sehr dicht beieinander und zeigen keinen Gang mit der ansteigenden Kapselkonzentration. Dies lässt darauf schließen, dass auch bei der geringsten verwendeten Nanokapselkonzentration im Bad die Menge an Öl innerhalb der dargestellten Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht ausreicht, um die größtmögliche Reduktion des Reibwertes bei gleichzeitiger mechanischer Stabilität der Nickelschicht zu erhalten.

Die Zugabe von 40 ml/L der Nanokapseldispersion zum Nickelbad reicht aus um eine deutliche Reduktion des Reibwertes zu erreichen.

## 7.2.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Nickelschichten

### 7.2.2.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer geschlossenen Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht

Die Hohlräume in der REM-Aufnahme in Abbildung 67 weisen deutlich auf kugelförmige Einlagerungen hin. Die in den galvanischen Bädern verwendeten Nanokapseln haben typischerweise mittlere hydrodynamische Radien von 120 bis 160 nm, in Abbildung 79 ist eine exemplarische Messung aufgeführt:

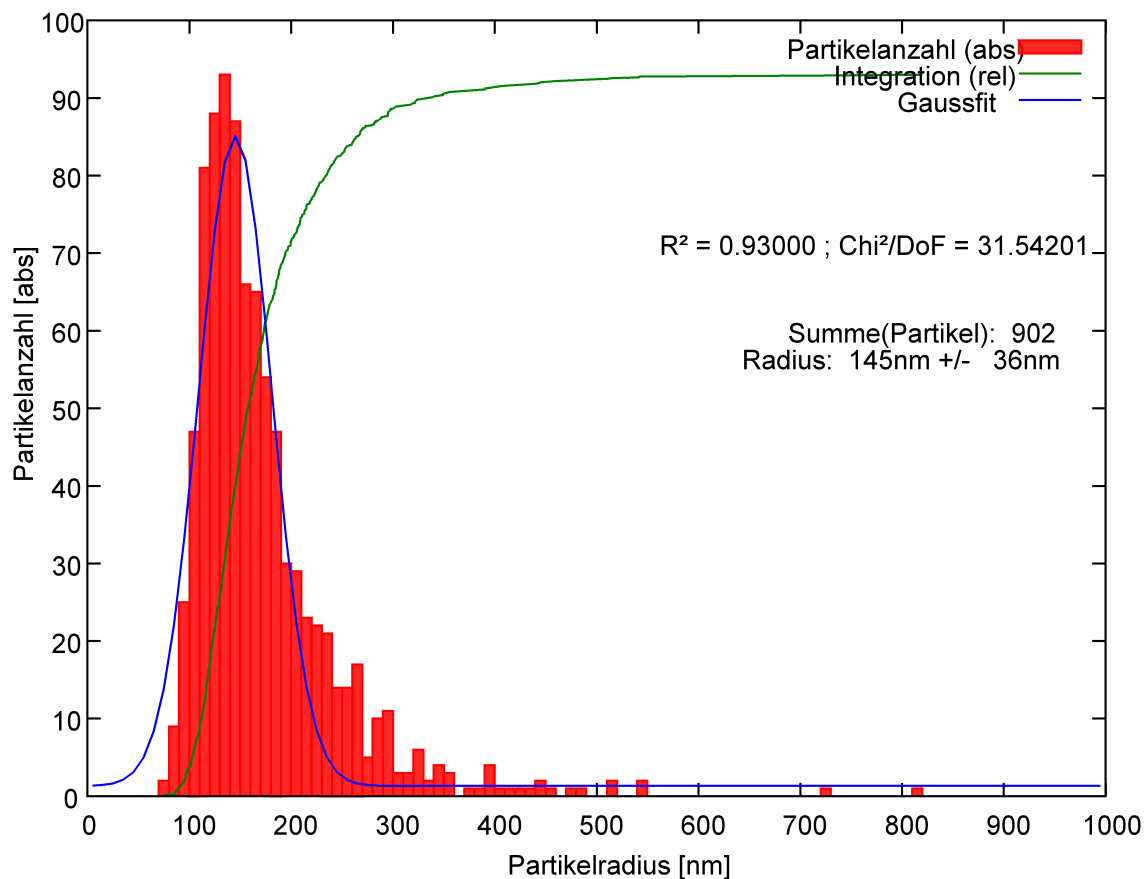


Abbildung 79: exemplarisches Histogramm einer PACA-Nanokapseldispersion für die Nickelgalvanik

Ein direkter Nachweis von Nanokapseln in der Nickelschicht mit dieser Methode aufgrund der dafür erforderlichen Probenpräparation nicht möglich. Für einen indirekten Nachweis werden die Durchmesser der Hohlräume erfasst und, wie in Abbildung 80 erfolgt, als Histogramm dargestellt:

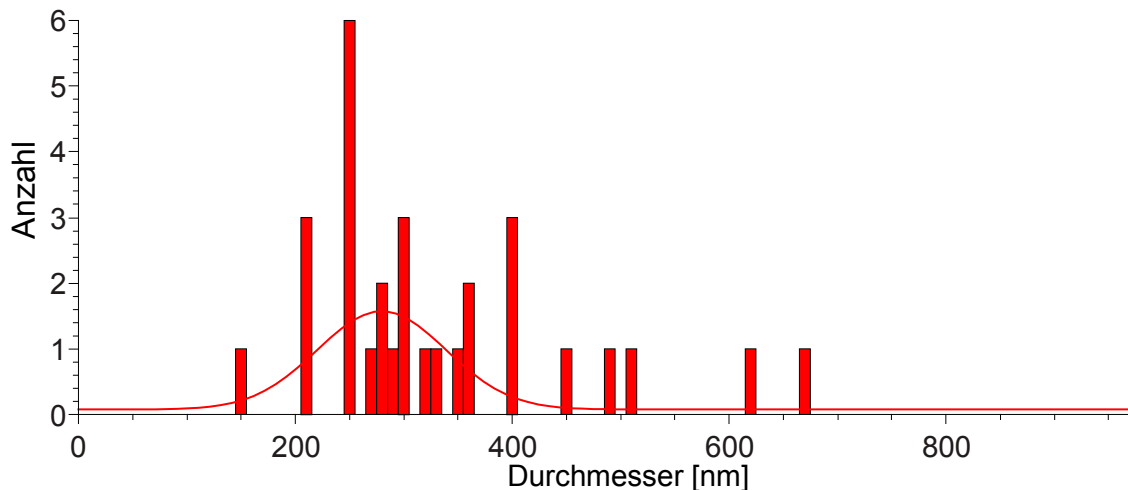


Abbildung 80: Histogramm der Hohlraumdurchmesser in Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten

Unter Annahme einer Gaußverteilung kann man einen mittleren Durchmesser von 280 nm für die vermessenen Hohlräume bestimmen. Der Modalwert der Verteilung liegt bei 250 nm. Diese zufällig ausgewählte Stichprobe mit 30 Hohlraumdurchmessern zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Größenverteilung der in diesen galvanischen Bädern eingesetzten Nanokapseln.

Die REM-Aufnahmen des Schichtquerschnitts bieten einen indirekten Hinweis, dass Nanokapseln in galvanisch abgeschiedene Nickelschichten eingebracht werden.

#### 7.2.2.2. Elementaranalyse einer mechanisch belasteten Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht

Für diese Untersuchung wird die galvanisch abgeschiedene Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht aufgebrochen und die offengelegte Bruchfläche nicht poliert, gereinigt oder anderweitig vor der Untersuchung bearbeitet.

In den Abbildungen 68 und 69 wird ersichtlich, dass die Hohlräume mechanisch geöffnet werden. Die einwirkende Kraft beim Biegen der Oberfläche verformt die Hohlräume soweit, dass der Inhalt teilweise wieder abgedeckt wird. Dennoch ist gut erkennbar, dass die Metallschicht nicht massiv ist und zusätzliches Material enthalten ist.

Die Auswertung der Elementaranalyse der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht in Abbildung 70 und Tabelle 35 zeigt, dass mit 43,8 Gew.-% sehr viel Kohlenstoff in der Schicht enthalten ist. Wie in Kapitel 3.3 verdeutlicht wird, ist die EDX Elementaranalyse nicht oberflächensensitiv, sondern erfasst ein großes, mehrere Mikrometer tief in

die Schicht reichendes Volumen. Dementsprechend bildet diese Messung die Zusammensetzung innerhalb einer intakten Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht ab.

Die Vergleichsmessung einer Nickelschicht ohne Nanokapseln (siehe Abbildung 72 und Tabelle 37) weist mit 5,33 Gew.-% einen deutlich geringeren Gehalt an Kohlenstoff auf. Die Quellen für den stark erhöhten Kohlenstoffanteil sind die organischen Komponenten der Nanokapseln, hauptsächlich das verwendete Öl Miglyol 812. Intakte Nanokapseln können nicht nachgewiesen werden. Anhand der Elementaranalyse ist ein indirekter Nachweis von Nanokapseln in den abgeschiedenen Schichten möglich.

### 7.2.3. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an Nickelschichten

Zunächst müssen die galvanisch abgeschiedenen Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten von Komponenten des Bades und der Nanokapseln gereinigt werden. Es werden keine anhaftenden Nanokapseln, sondern vollständig eingebettete Kapseln freigelegt und rasterkraftmikroskopisch untersucht. Eine Umkehrung des galvanischen Prozesses, also die elektrochemische Oxidation des Nickel der Kompositschicht, legt keine detektierbaren, partiell freigelegten Nanokapseln frei.

Die chemische Oxidation des Metalls mit einer hochkonzentrierten Eisen-(III)-chlorid Lösung bewirkt einen gleichmäßigen Abtrag des Nickel. Die Ätzrate ist über die Konzentration des Oxidationsmittels und die Dauer der Einwirkung steuerbar. Damit können Nanokapseln partiell freigelegt werden. Diese stehen nach einer Reinigung der Oberfläche für Untersuchungen im teilweise eingebetteten Zustand zur Verfügung.

Die drei freigelegten und untersuchten Nanokapseln weisen mittlere Differenzen von 11,1, 16,8 und 11,9 Grad in der Phasenverschiebung zum umgebenden Nickel auf (siehe Tabelle 41). Dieser Unterschied zwischen Nanokapsel und Nickelschicht fällt geringer aus, als bei den Vorversuchen an vereinzelt Nanokapseln auf Glas (siehe Kapitel 6.1.1). Dort beträgt die Änderung der Phasenverschiebung im Vergleich zur Glasoberfläche 20 bis 25 Grad. Der Unterschied in den viskoelastischen Eigenschaften und somit in der Phasenverschiebung zwischen Nanokapsel und Nickel ist dennoch deutlich genug ausgeprägt, so dass diese sprunghafte Änderung in der Pha-



senverschiebung als Merkmal für organische Materialien, hier die Nanokapseln, herangezogen werden kann.

Zur Veranschaulichung wird eine 3D-Darstellung der gemessenen Höhe mit den farb-codierten Messwerten der Phasenverschiebung überlagert:

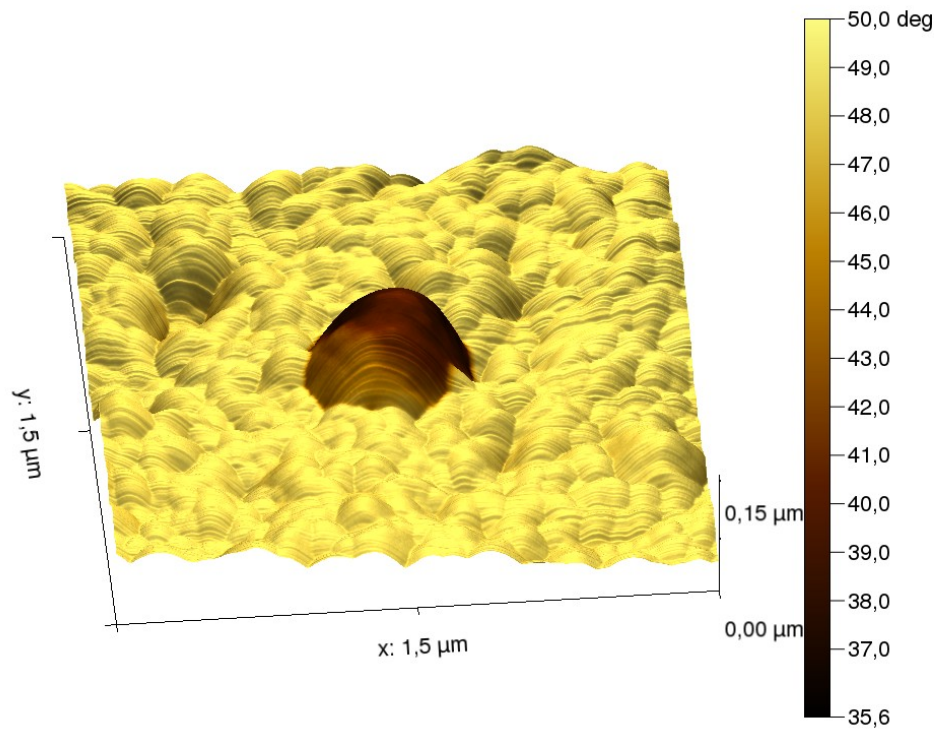


Abbildung 81: Nanokapsel in der Nickelschicht vor dem Eindrücken, 3D-Höhendarstellung mit farbcodiertem Overlay der Phasenverschiebung

In der vorderen Hälfte der erhabenen und farblich abgesetzten Nanokapsel wird die AFM-Spitze für den Eindrückversuch aufgesetzt. Die nach dem Eindrückversuch abgerasterte Oberfläche wird ebenso grafisch dargestellt (siehe Abbildung 82). Im vorderen Bereich der Nanokapsel ist die Vertiefung des Eindrückversuches sichtbar.

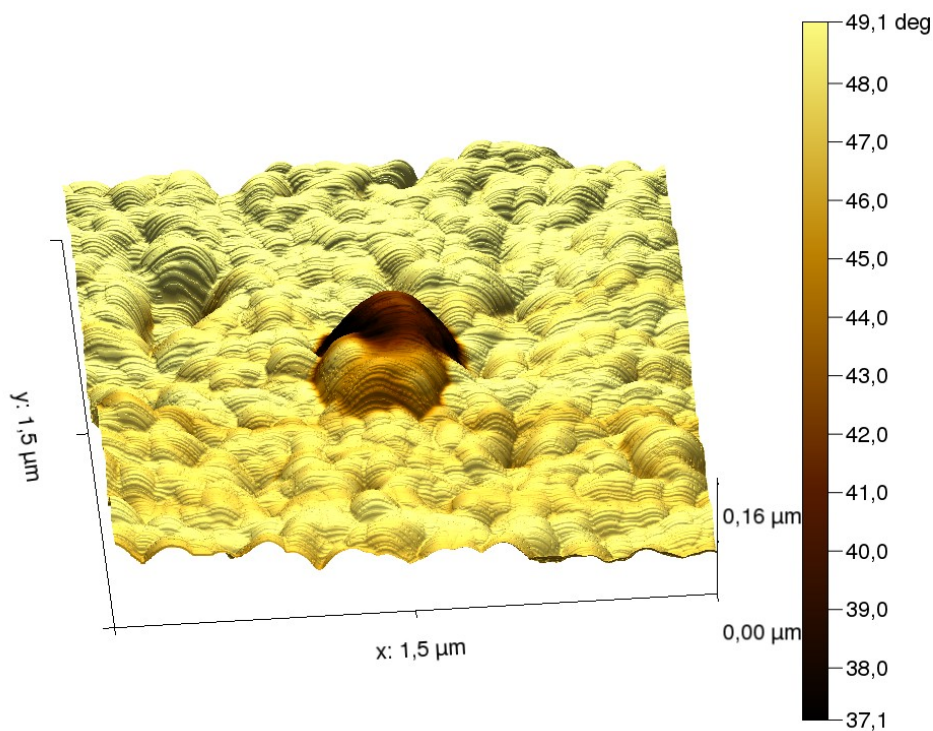


Abbildung 82: Nanokapsel in der Nickelschicht nach dem Eindrücken, 3D-Höhendarstellung mit farbcodiertem Overlay der Phasenverschiebung

Anhand des Verlaufes der Kraft-Weg-Kurve „trace NK“ in Abbildung 75 ist ersichtlich, dass die Cantileverspitze nach 54 nm Eindringtiefe die Nanokapsel durchstoßen hat. Der weitere Verlauf der Kraft-Weg-Kurve ist dem Verlauf der Kraft-Weg-Kurve der Nickeloberfläche sehr ähnlich, die Spitze misst beim weiteren Absinken Nickel unterhalb der Kapsel.

Die resultierende Eindellung der Nanokapsel, ersichtlich in Abbildung 77 und 82, beträgt 24,9 nm. Diese Tiefe ist deutlich weniger als der Eindrückweg von 54 nm, den die Cantileverspitze nach dem Auftreffen auf der Nanokapsel zurückgelegt hat. Die Nanokapsel ist irreversibel verformt, jedoch nicht komplett eingedrückt oder gar zerstört.

Die zwei weiteren untersuchten Nanokapseln zeigen ein gleichartiges Verhalten. Die Eindrückversuche beginnen mit sehr geringen Anfangssteigungen und die Kapseln lassen sich um 53 und 47 nm eindrücken. Nachdem diese Tiefe erreicht ist, zeigt die Cantileverspitze ein Verhalten wie beim Auftreffen auf die Nickeloberfläche. Die Kapseln sind durchstoßen und nicht zerstört. Die verrichtete Eindrückarbeit liegt bei 9,2 und 8,4 fJ.

In den Abbildungen 83 bis 85 werden die Daten der Eindrücktests an Nanokapseln (Tabellen 14 und 40) aufgeschlüsselt nach dem verwendeten Substrat präsentiert.

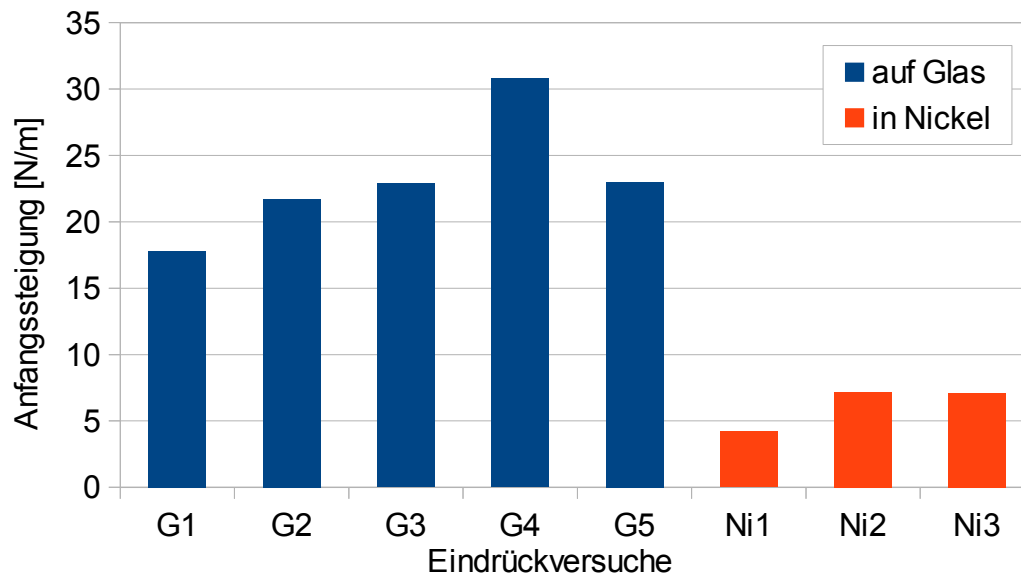


Abbildung 83: Eindrückversuche an Nanokapseln: Anfangssteigung gegen Substrat

Die Anfangssteigung der Kraft-Weg-Kurve gibt Auskunft über die mechanische Stabilität der untersuchten Oberfläche. Mit einem Mittelwert von 23,2 N/m ist die Anfangssteigung der Nanokapseln auf Glas (G1 bis G5) deutlich größer als bei den teilweise in Nickel (Ni1 bis Ni3) eingebetteten Kapseln, welche eine mittlere Anfangssteigung von 6,2 N/m aufweisen. Diese starke Verringerung der Anfangssteigung lässt auf eine Schwächung der Nanokapselwand schließen. Als Ursache ist eine Verringerung der Polymerkettenlänge anzunehmen. Eine Voraussetzung für diesen Prozess ist die zuvor diskutierte Abstrahierung des terminalen Protons der Polymerkette bei basischen Bedingungen.

Durch das negative Potential, welches während der galvanischen Abscheidung an der Kathode anliegt, wird der pH-Wert in der Nähe der Elektrodenoberfläche deutlich erhöht. Dieser Sachverhalt wird direkt durch die beobachtbare kontinuierliche Wasserstoffentwicklung an der Kathode gestützt. Außerdem können *Ji et al.*<sup>[124]</sup> den Einfluss vieler Prozessparameter in der elektrochemischen Nickelabscheidung mit einem Effekt auf den pH-Wert in der Nähe der Kathodenoberfläche korrelieren. So bewirken eine hohe Temperatur, die Badbewegung und die Verwendung von Sulfatsalzen eine Verringerung des oberflächennahen pH-Wertes. Hohe Stromdichten steigern den pH-Wert hingegen drastisch. Die angewendete Stromdichte von 750 A/m<sup>2</sup>

in Kombination mit der vorliegenden Nickelkonzentration von 1,22 mol/L lassen die Vermutung zu, dass der pH-Wert in der Nähe der Oberfläche im basischen Bereich liegt. Dies führt zu einer kontinuierlichen Repolymerisation und somit zu einer Verringerung der mechanischen Stabilität der Nanokapselwand.

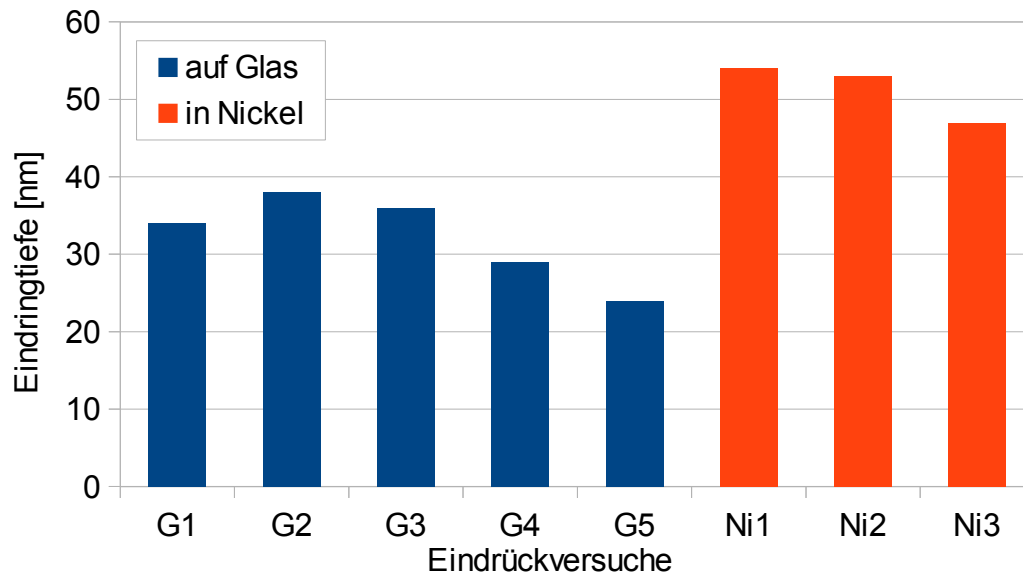


Abbildung 84: Eindrückversuche an Nanokapseln: Eindringtiefe gegen Substrat

An der Eindringtiefe wird deutlich, dass die noch teilweise in Nickel eingebetteten Nanokapseln tiefer eingedrückt werden, als die auf Glas aufliegenden, bevor ein dem Substrat vergleichbarer mechanischer Widerstand an der Cantileverspitze messbar wird. Dies lässt auf eine mechanische Unterstützung durch die teilweise noch vorhandene Nickelumhüllung, in der die Nanokapseln liegen, schließen.

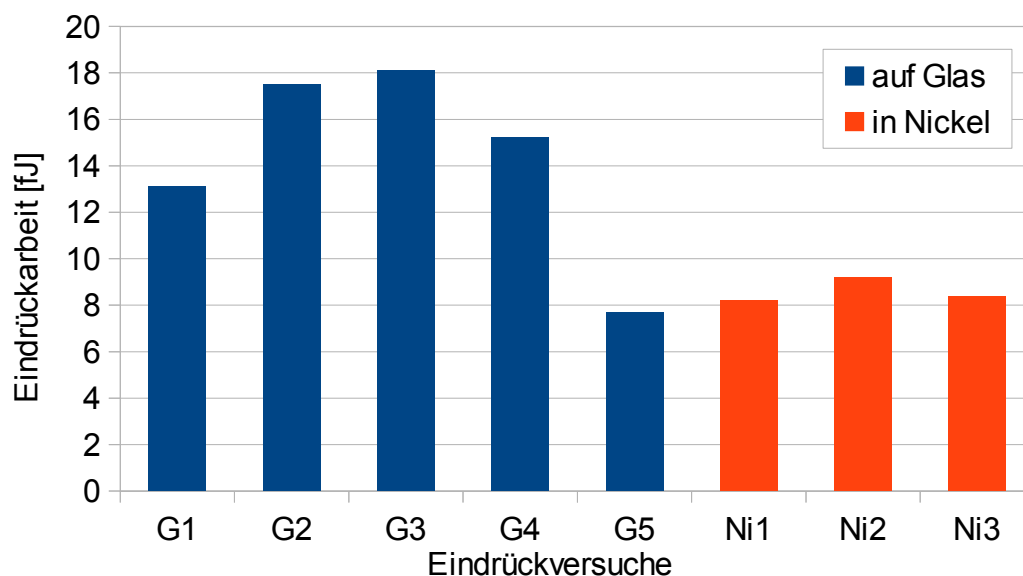


Abbildung 85: Eindrückversuche an Nanokapseln: Eindrückarbeit gegen Substrat

Die in den Eindrücktests aufgewendete Eindrückarbeit ist bei den Nanokapseln, die aus der Nickelschicht freigelegt werden, deutlich geringer als bei den Nanokapseln, die auf der Glasoberfläche aufliegen. Der Unterschied von im Mittel 8,6 fJ bei eingebetteten und wieder freigelegten Nanokapseln und 14,3 fJ bei frisch dargestellten Nanokapseln weist auf eine messbare Verringerung der mechanischen Stabilität durch den galvanischen Prozess hin.

Auch wenn die mechanische Stabilität der Nanokapselwand messbar reduziert wird, ist diese weiterhin ausreichend, damit die Kapseln den galvanischen Prozess überstehen. Die Kapseln liegen nach dem galvanischen Prozess als intakte Schalenkonstruktion mit polymerer Hülle und flüssigem Kern innerhalb der Metallmatrix vor. Die Anwendung als Funktionskomponente in selbstschmierenden Oberflächen ist, wie schon in Kapitel 7.2.1 anhand der Reduktion des Reibwertes gezeigt wird, gewährleistet.

## 8. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Funktionalisierung von Metalloberflächen durch Einbettung von wirkstoffgefüllten Nanokapseln. Als Modellprozess wird eine galvanische Dispersionsvernickelung gewählt und die zusätzliche Eigenschaft der Schicht soll in einer Selbstschmierung der Metalloberfläche bestehen.

Für eine erfolgreiche Funktionalisierung wird zunächst die nickelhaltige Nanokapseldispersion gegenüber dem galvanischen Prozess stabilisiert. Es muss gewährleistet sein, dass vereinzelte und intakte ölgefüllte Nanokapseln eingebettet werden. Die Stabilitätskontrolle wird anhand einer dafür optimierten Particle Tracking Methode und durch Rasterkraftmikroskopie durchgeführt.

Der Funktionstest erfolgt durch die Bestimmung des Reibwertes der Schicht. Aufgrund der mechanischen Zerstörung der Metalloberfläche und der Polymerhülle geben die eingelagerten Kapseln ihren Inhalt frei. Dabei wird Öl auf der Oberfläche verteilt, wodurch die erwünschte neue Eigenschaft, die Reduktion des Reibwertes und somit eine Selbstschmierung, gewährleistet wird.

### **Particle Tracking als Größenbestimmungsmethode für nanopartikuläre Systeme**

Die in dieser Arbeit ausgearbeiteten Verbesserungen und Beschleunigungen des Particle Tracking führen zu einer Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten dieser Größenbestimmungsmethode. Es können nun Prozesse, die die Größenverteilung von nanopartikulären Systemen verändern, in sehr viel kürzeren Zeitabständen als bisher verfolgt werden. Die Messdauer dieser Methode wird um mehr als 90% reduziert und ermöglicht, dass Proben im Abstand weniger Minuten analysiert werden können. Der in dieser Arbeit verwendete galvanische Modellprozess dauert 30 Minuten und Veränderungen der Partikelgrößenverteilung während des Prozesses sind mit der hier entwickelten Particle Tracking Methode detektierbar.

Im Gegensatz zu vergleichbar schnellen, aber über das gesamte Partikelensemble mittelnden Methoden, gestattet das Particle Tracking die Daten individueller Partikel zu ermitteln und ermöglicht damit die eindeutige Bestimmung und Identifizierung von bimodalen oder polydispersen Verteilungen. Es ist sehr gut für die Vermessung von

eher breiten Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapselgrößenverteilungen und deren Änderungen geeignet.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstellte Software ist nicht mehr an proprietäre Hard- oder Software gebunden. Sobald weiterentwickelte Hard- oder Software zur Verfügung steht, kann der Quellcode jederzeit angepasst, erweitert und verbessert werden. Die Software ist in ihrer Arbeitsweise vollständig kontrollier- und nachvollziehbar. Eine Weiterentwicklung durch Dritte ist ebenfalls möglich und auch erwünscht. Der Quelltext der Software wird auf dem Server der Arbeitsgruppe Prof. Dr. C. Mayer zur Verfügung gestellt.

### **Untersuchung von Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln und der Dispersionsstabilität gegenüber Bedingungen im galvanischen Prozess**

Ausgehend vom klassischen Nickel-Watts-Bad wird die Zusammensetzung der nickelhaltigen Nanokapseldispersion systematisch variiert und bezüglich der Kapsel- und Dispersionsstabilität mithilfe des Particle Tracking untersucht. Die Einflüsse der einzelnen Badkomponenten auf die Dispersionsstabilität können separiert betrachtet werden und geeignete Zusätze, die zur Erhöhung der Stabilität beitragen, identifiziert werden.

Die durchgeführten Optimierungen der Badzusammensetzung weisen auf destabilisierende Einflüsse von Sulfaten hin. Außerdem wird, unter den Bedingungen des galvanischen Prozesses, die Nanokapseldispersion mit den klassischen, in der Nickelgalvanik verwendeten ionischen Tenside nicht ausreichend stabilisiert. Es muss, wie zuvor bei der Darstellung der Nanokapseln, ein nichtionisches Tensid verwendet werden, um die Dispersion sterisch zu stabilisieren. Die Badzusammensetzung mit reduziertem Sulfatgehalt und nichtionischem Tensid stabilisiert die Kapseldispersion gegenüber den Bedingungen im galvanischen Bad und dem galvanischen Prozess deutlich besser als das klassische Nickel-Watts-Bad.

Es wird unter Einsatz des Particle Tracking gezeigt, dass die Kapseldispersion im galvanischen Bad 14 Tage lagerstabil ist, den 30 minütigen galvanischen Prozess unbeschadet übersteht und auch im Anschluss an den galvanischen Prozess weiterhin stabil bleibt.

Die Rasterkraftmessungen an den vereinzelt Nanokapseln zeigen die sehr hohe mechanische Stabilität der Nanokapseln. Die Nanokapseln kollabieren durch den Eindrücktest nicht. Es zeigt sich eine Faltung am Auftreffpunkt der AFM-Spitze und die Kapselhülle bleibt intakt. Es kann gezeigt werden, dass das unterschiedliche viskoelastische Verhalten von Kapsel und hartem Substrat einen Unterschied im Phasenverschiebungssignal der Rasterkraftmikroskopmessungen bewirkt. Diese Information wird als zusätzliches Merkmal zur Detektion von eingebetteten Nanokapseln verwendet.

Diese Erkenntnisse ermöglichen den nächsten Schritt, die Darstellung von gut haftenden und geschlossenen Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten. Außerdem können jetzt teilweise eingebettete Nanokapseln oder wieder freigelegte Kapseln, die sich im Höhenprofil nicht auszeichnen, detektiert werden und stehen damit für weiterführende Messungen zur Verfügung.

### **Darstellung und Untersuchung von Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten**

Die Anforderungen an neue Materialien werden immer vielfältiger und sind mit klassischen Einkomponentenmaterialien kaum mehr zu erfüllen. Sobald die Implementierung von zusätzlichen Eigenschaften in klassische Materialien gewünscht wird, fällt der Fokus häufig auf Kompositmaterialien. Zumeist reicht es aus, diese zusätzliche Eigenschaft nicht in der Masse des Materials sondern an der Oberfläche des Werkstücks zu erzielen. Die in dieser Arbeit verwendete galvanische Abscheidung von Nickel ist eine klassische Methode der Oberflächenfunktionalisierung, um chemisch und physikalisch belastbare Oberflächen zu erhalten.

Die Nanokapseln, die nun in diese Nickelschicht eingebracht werden sollen, verhalten sich bezüglich vieler Eigenschaften konträr zu Nickel. Die Kapseln sind beispielsweise sehr weich und können durch Druck leicht geöffnet werden. Diese leichte Verfügbarkeit des Kapselinhalts und die guten Schmiereigenschaften des freigesetzten Öls machen die Nanokapseln zum idealen Partner des Nickel, um die zusätzliche Eigenschaft der Selbstschmierung in metallische Schichten zu implementieren.

Schon die ersten Abscheideversuche mit Nanokapseln in galvanischen Bädern zeigten deutliche Hinweise, dass ein Kompositmaterial entsteht. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen zeigen kugelförmige Aussparungen, die auf



Nanokapseln hinweisen. Durch die Optimierung des Nickelbades können jetzt stabile funktionelle Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten realisiert werden. Die erwünschte, zusätzliche Eigenschaft, die Selbstschmierung, kann an diesen Kompositschichten erfolgreich nachgewiesen werden. Eine Reduktion des Reibwertes um 40 bis 50% ist durch diese Kompositschichten möglich.

Außerdem wird durch elektronenmikroskopische und vor allem rasterkraftmikroskopische Untersuchungen bestätigt, dass die Kapseln auch im eingebetteten Zustand Schalenkonstruktionen sind. Die AFM-Eindrückversuche belegen, dass der flüssige Kern weiterhin von einer mechanisch stabilen Polymerhülle umgeben ist und die Nanokapseln als intakte funktionelle Einheiten innerhalb dieser Schichten vorliegen.

## 9. Verzeichnisse

### 9.1. Literaturverzeichnis

1. D. Hoffmann, "*NMR-Untersuchungen an Nanokapsel-Dispersionen*," Dissertation, Fachbereich 6, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg (2000).
2. U. Großpietsch, "*Größenbestimmung, Syntheseoptimierung und Polymerhüllen-Charakterisierung an Nanokapseln*," Dissertation, Fakultät der Naturwissenschaften, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg (2002).
3. M. Wohlgemuth, "*Diffusionsexperimente an Nanokapseldispersionen*," Dissertation, Fakultät 4 Naturwissenschaften, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg (2002).
4. C. Finder, M. Wohlgemuth, C. Mayer, Analysis of Particle Size Distribution by Particle Tracking. *Part. Part. Syst. Charact.* **21**, 372–378 (2004).
5. C. Finder, "*Optische Beobachtung von oberflächengebundenen und frei beweglichen Nanopartikeln*," Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen (2005).
6. N. Altinbas, "*Verkapselung von organischen Substraten in Polycyanoacrylat-Nanokapseln*," Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Duisburg-Essen (2003).
7. N. Altinbas *et al.*, Alkylcyanoacrylate nanocapsules prepared from mini-emulsions: a comparison with the conventional approach. *J. Microencapsul.* **23**, 567–81 (2006).
8. J. Bauer, "*Versuche zur magnetischen Markierung von Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln*," Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen (2006).
9. S. Beuermann, "*Präparation von elektrisch geladenen Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln zur elektrophoretischen Abscheidung an Oberflächen*," Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen (2006).

10. J. Linders, “*Charakterisierung von Partikeldispersionen mit Methoden der Lichtmikroskopie*,” Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen (2007).
11. C. B. dos Santos, S. Beuermann, A. Zellermann, M. Metzner, C. Mayer, Surface functionalisation and autonomic repairing: bio-inspired materials. *Galvanotechnik*. **100**, 2712–2717 (2009).
12. M. Kummer, “*Wassergefüllte Nanokapseln in wässriger Phase*,” Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen (2010).
13. C. Groß-Heitfeld, “*Herstellung von Polyalkylcyanoacrylat-Nanokapseln mit chemisch vernetzter Polymerhülle*,” Masterarbeit, Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen (2010).
14. C. Stephan *et al.*, Artificial oxygen carriers based on perfluorodecalin-filled poly(n-butyl-cyanoacrylate) nanocapsules. *J. Microencapsul.* **2048**, 1–9 (2013).
15. J. Laudien *et al.*, Perfluorodecalin-Filled Poly(n-butyl-cyanoacrylate) Nanocapsules as Potential Artificial Oxygen Carriers: Preclinical Safety and Biocompatibility. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 5637–5648 (2015).
16. T. Graham, The Bakerian Lecture: On the Diffusion of Liquids. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **140**, 1–46 (1850).
17. T. Graham, Liquid Diffusion Applied to Analysis. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **151**, 183–224 (1861).
18. D. H. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part 1.13. Selected definitions, terminology and symbols for rheological properties. *Pure Appl. Chem.* **31**, 579–638 (1972).
19. N. Helwig, W. Berggewerkschaftskasse, *Untersuchungen über den Einfluss der Korngrösse auf den Ablauf von Kohlenstaubexplosionen* (Aachen., 1965), *Mitteilungen der Westfälischen Berggewerkschaftskasse*.
20. M. Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **147**, 145–181 (1857).

21. W. Ostwald, Zur Systematik der Kolloide. *Zeitschrift für Chemie und Ind. der Kolloide*. **1**, 291–300 (1907).
22. H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie* (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 3. Auflage., 1950).
23. H. Staudinger, Über hochpolymere Verbindungen, 26. Mitteil.: Über die organischen Kolloide. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **62**, 2893–2909 (1929).
24. H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie* (Springer, Berlin, 2002).
25. ISO\_Technical\_Committee\_229\_Nanotechnologies, *ISO/TS 27687: 2008 Nanotechnologies – Terminology and Definition of Nano- Objects – Nanoparticle, Nanofiber and Nanoplate* (International Organization for Standardization, 2008).
26. T. Kuhlbusch, C. Nickel, “Umweltbundesamt Texte 52/2010: Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus” (2010).
27. C. G. Jeremias, US2763677. “*Process for making monomeric alpha-cyanoacrylates*” (1956).
28. H. Stricker, Der monomere  $\alpha$ -Cyanoacrylsäurebutylester, seine polymerisationskinetische Charakterisierung und die Entwicklung eines Präparates zur chirurgischen Wundverklebung. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **300**, 289–298 (1967).
29. D. C. Smith, Medical and dental applications of cements. *J. Biomed. Mater. Res.* **5**, 189–205 (1971).
30. F. Leonard, R. K. Kulkarni, G. Brandes, J. Nelson, J. J. Cameron, Synthesis and degradation of poly (alkyl  $\alpha$ -cyanoacrylates). *J. Appl. Polym. Sci.* **10**, 259–272 (1966).
31. W. Vezin, A. Florence, In vitro heterogeneous degradation of poly (n-alkyl  $\alpha$ -cyanoacrylates). *J. Biomed. Mater. Res.* **14**, 93–106 (1980).
32. P. Couvreur *et al.*, Polycyanoacrylate nanocapsules as potential lysosomotropic carriers: preparation, morphological and sorptive properties. *J. Pharm. Pharmacol.* **31**, 331–332 (1979).

33. C. Damge, C. Michel, M. Aprahamian, P. Couvreur, New approach for oral administration of insulin with polyalkylcyanoacrylate nanocapsules as drug carrier. *Diabetes*. **37**, 246–251 (1988).
34. N. Al Khouri Fallouh, L. Roblot-Treupel, H. Fessi, J. Devissaguet, F. Puisieux, Development of a new process for the manufacture of polyisobutylcyanoacrylate nanocapsules. *Int. J. Pharm.* **28**, 125–132 (1986).
35. E. F. Donnelly, D. S. Johnston, D. C. Pepper, D. J. Dunn, Ionic and zwitterionic polymerization of n-alkyl 2-cyanoacrylates. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **15**, 399–405 (1977).
36. E. F. Donnelly, D. C. Pepper, Solubilities, viscosities and unperturbed dimensions of poly (ethyl cyanoacrylate) s and poly (butyl cyanoacrylate) s. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **2**, 439–442 (1981).
37. I. C. Eromosele, D. C. Pepper, Free and paired-ion propagation in the polymerization of butyl cyanoacrylate by tetrabutylammonium salts. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **7**, 639–643 (1986).
38. I. C. Eromosele, D. C. Pepper, Anionic polymerization of butyl isocyanate (BIC) by NaCN. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **25**, 3499–3503 (1987).
39. D. S. Johnston, D. C. Pepper, Polymerisation via macrozwitterions, 1. Ethyl and butyl cyanoacrylates polymerised by triethyl and triphenylphosphines. *Die Makromol. Chemie.* **182**, 393–406 (1981).
40. D. S. Johnston, D. C. Pepper, Polymerisation via macrozwitterions, 2. Ethyl and butyl cyanoacrylates polymerised by pyridine and polyvinylpyridine. *Die Makromol. Chemie.* **182**, 407–420 (1981).
41. D. S. Johnston, D. C. Pepper, Polymerisation via macrozwitterions, 3. Ethyl and butyl cyanoacrylates polymerised by benzyldimethyl, triethyl and tribenzylamines. *Die Makromol. Chemie.* **182**, 421–435 (1981).
42. D. C. Pepper, B. Ryan, Initiation processes in polymerizations of alkyl cyanoacrylates by tertiary amines: Inhibition by strong acids. *Die Makromol. Chemie.* **184**, 383–394 (1983).
43. D. C. Pepper, B. Ryan, Kinetics of polymerization of alkyl cyanoacrylates by tertiary amines and phosphines. *Die Makromol. Chemie.* **184**, 395–410 (1983).

44. F. Chouinard, F. W. K. Kan, J.-C. Leroux, C. Foucher, V. Lenaerts, Preparation and purification of polyisohexylcyanoacrylate nanocapsules. *Int. J. Pharm.* **72**, 211–217 (1991).
45. M. Gallardo *et al.*, Study of the mechanisms of formation of nanoparticles and nanocapsules of polyisobutyl-2-cyanoacrylate. *Int. J. Pharm.* **100**, 55–64 (1993).
46. S. A. Vitale, J. L. Katz, Liquid Droplet Dispersions Formed by Homogeneous Liquid-Liquid Nucleation: “The Ouzo Effect.” *Langmuir*. **19**, 4105–4110 (2003).
47. N. Behan, C. Birkinshaw, Preparation of Poly(butyl cyanoacrylate) Nanoparticles by Aqueous Dispersion Polymerisation in the Presence of Insulin. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 41–43 (2001).
48. D. C. Henry, The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **133**, 106–129 (1931).
49. M. Smoluchowski, Zur Theorie der elektrischen Kataphorese und der Oberflächenleitung. *Phys. Z.* **6**, 529–536 (1905).
50. R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications* (Academic Press, 1981), *Colloid science*.
51. R. Greenwood, K. Kendall, Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 479–488 (1999).
52. D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, C. C. Sorrell, The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO<sub>2</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 235–244 (2012).
53. G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* (WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 5. Auflage., 2004).
54. P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
55. G. Costa, C. Loonan, D. C. Pepper, End-group evidence of zwitterionic species in the anionic polymerization of cyanoacrylates by Lewis bases. *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 891–896 (1997).

56. I. C. Eromosele, D. C. Pepper, The possibility of oxonium/carbenium ion initial cations in the zwitterionic polymerization of butyl 2-cyanoacrylate by cyclic carbonates. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **7**, 531–532 (1986).
57. D. C. Pepper, Transfer by weak acids in the slow-initiation-no-termination (SINT) polymerization of butyl cyanoacrylate. *Die Makromol. Chemie.* **188**, 527–536 (1987).
58. A. Leson, “Nicht veröffentlichte Daten” (Essen, 2006).
59. R. H. Müller, G. E. Hildebrand, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie Praktische Messdurchführung Dateninterpretation: Colloidal Drug Carriers--cdc--1st Expert Meeting, Berlin 15.-17. 6. 1995* (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996), *Paperback APV*.
60. B. V. Derjaguin, L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS.* **14**, 633–662 (1941).
61. E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*. (Elsevier, 1948), vol. 51.
62. J. Bergner, H. Riesenberger, H. Beyer, *Handbuch der Mikroskopie* (Verl. Technik, 1988).
63. L. Euler, Examen d’une controverse sur la loi de refraction des rayons de differentes couleurs par rapport a la diversite des milieux transparents par lesquels ils sont transmis. *Mem. l’academie des Sci. Berlin.* **9**, 294–309 (1755).
64. L. Euler, De la refraction de la lumiere en passant par l’atmosphere selon les divers degres tant de la chaleur que de l’elasticite de l’air. *Mem. l’academie des Sci. Berlin.* **10**, 131–172 (1756).
65. L. Euler, Memoires de l’academie des sciences de Berlin 12, 1758, 235-266-E234.pdf. *Mem. l’academie des Sci. Berlin.* **12**, 235–266 (1758).
66. L. Euler, Considerations sur les difficultes qu’on rencontre dans l’execution des verres objectifs de toute confusion. *Mem. l’academie des Sci. Berlin.* **18**, 117–142 (1769).
67. J. Tyndall, *Six lectures on light* (Fitzgerald, New York, 1882).

68. H. Siedentopf, US929795. "*Illuminating System*" (1909).
69. W. v. Ignatowski, Zur Geschichte des Kardiodkondensors. *Z. Wiss. Mikrosk.* **28**, 52–55 (1911).
70. G. Göke, *Moderne Methoden der Lichtmikroskopie: vom Durchlicht-Hellfeld- bis zum Lasermikroskop* (Franckh, Stuttgart, 1988).
71. G. B. Airy, On the diffraction of an object-glass with circular aperture. *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **5**, 283–291 (1835).
72. E. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung I. Die Construction von Mikroskopen auf Grund der Theorie. *Arch. für Mikroskopische Anat.* **9**, 413–418 (1873).
73. E. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung II. Die dioptrischen Bedingungen der Leistung des Mikroskops. *Arch. für Mikroskopische Anat.* **9**, 418–440 (1873).
74. E. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung III. Die physikalischen Bedingungen für die Abbildung feiner Structuren. *Arch. für Mikroskopische Anat.* **9**, 440–456 (1873).
75. E. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung IV. Das optische Vermögen des Mikroskops. *Arch. für Mikroskopische Anat.* **9**, 456–468 (1873).
76. L. Bergmann, H.-J. Eichler, R. Kassing, H. Niedrig, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium*. 3, *Optik* (De Gruyter, Berlin [u.a.], 1993).
77. R. Brown, XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philos. Mag. Ser. 2.* **4**, 161–173 (1828).
78. A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **322**, 549–560 (1905).



79. A. Einstein, Zur Theorie der Brownschen Bewegung. *Ann. Phys.* **19**, 371–381 (1906).
80. M. von Smoluchowski, Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Ann. Phys.* **326**, 756–780 (1906).
81. A. Fick, Ueber diffusion. *Ann. Phys.* **170**, 59–86 (1855).
82. A. Fick, V. On liquid diffusion. *Philos. Mag. Ser. 4.* **10**, 30–39 (1855).
83. G. G. Stokes, On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **9**, 8–106 (1851).
84. I. Nordlund, Eine neue Bestimmung der Avogadroschen Konstante aus der Bewegung kleiner, in Wasser suspendierten Quecksilberkügelchen. *Zeitschrift für Phys. Chemie.* **87**, 40–62 (1914).
85. H. Lamb, in *Hydrodynamics* (Cambridge University Press, 5th ed., 1930), pp. 564–569.
86. G. Moore, Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics.* **19**, 114–117 (1965).
87. H. Boegehold, Die Verbesserung des Bildfeldes der Mikroskopobjektive. *Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.* **55**, 17–25 (1938).
88. T. Sugimoto, T. Takahashi, H. Itoh, S. Sato, A. Muramatsu, Direct Measurement of Interparticle Forces by the Optical Trapping Technique. *Langmuir.* **13**, 5528–5530 (1997).
89. J. C. Crocker, D. G. Grier, Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies. *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 298–310 (1996).
90. W. Schaertl, H. Sillescu, Dynamics of Colloidal Hard Spheres in Thin Aqueous Suspension Layers—Particle Tracking by Digital Image Processing and Brownian Dynamics Computer Simulations. *J. Colloid Interface Sci.* **155**, 313–318 (1993).
91. T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **95**, 65–87 (1805).
92. A. Galvani, in *Proceedings of the Institute of Sciences at Bologna (Vol.7)* (1792), pp. 363–418.

93. A. Volta, H. George, Del Modo di Render Sensibilissima la piu Debole Elettricità sia Naturale, sia Artificiale. By Mr. Alexander Volta, Professor of Experimental Philosophy in Como, &c. Communicated by the Right Hon. George Earl Cowper, F. R. S. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **72**, 237–xxxiii (1782).
94. A. Volta, On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. In a Letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **90**, 403–431 (1800).
95. J. F. Daniell, Further Observations on Voltaic Combinations. *Proc. R. Soc. London.* **3**, 469–471 (1830).
96. J. F. Daniell, On Voltaic Combinations. *Proc. R. Soc. London.* **3**, 371–373 (1830).
97. A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (de Gruyter, Berlin; New York, 2007).
98. M. Faraday, Experimental Researches in Electricity. Third Series. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **123**, 23–54 (1833).
99. A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Takadoum, P. Bercot, Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits. *Surf. Coatings ....* **137**, 92–96 (2001).
100. X. Hu, P. Jiang, J. Wan, Y. Xu, X. Sun, Study of corrosion and friction reduction of electroless Ni–P coating with molybdenum disulfide nanoparticles. *J. Coatings Technol. Res.* **6**, 275–281 (2008).
101. E. Pena-Munoz, P. Bercot, A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Pagetti, Electrolytic and electroless coatings of Ni–PTFE composites: Study of some characteristics. *Surf. Coatings ....* **107**, 85–93 (1998).
102. Y. Wu, H. Liu, B. Shen, L. Liu, W. Hu, The friction and wear of electroless Ni–P matrix with PTFE and/or SiC particles composite. *Tribol. Int.* **39**, 553–559 (2006).
103. L. Shi, C. Sun, W. Liu, Electrodeposited nickel–cobalt composite coating containing MoS<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 6880–6885 (2008).

104. S. Psarrou, P. Gyftou, N. Spyrellis, Electron Microscopy Study of Nickel and Nickel Composite Electrocoatings. *Microchim. Acta.* **136**, 159–163 (2001).
105. M. Itagaki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Koyano, Oil-Containing Microcapsule Composite Nickel Coating Preparation of Microcapsules and Confirmation of Co-Deposition. *J. Surf. Finish. Soc. Japan.* **54**, 230–234 (2003).
106. S. Alexandridou, C. Kiparissides, On the synthesis of oil-containing microcapsules and their electrolytic codeposition. *Surf. coatings ....* **71**, 267–276 (1995).
107. L. Zhu, W. Zhang, The Codeposition Mechanism and Function of Oil-containing Microcapsule Composite Copper Coating. *Acta Physicochim. Sin.* **20**, 795–800 (2004).
108. O. P. Watts, Rapid nickel plating. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **29**, 395–403 (1916).
109. A. Caspari, “unicap” <http://unicap-imaging.org> (letzter Zugriff: 12.Jan 2009, Version 0.9.3) (2009).
110. M. Galassi, *GNU Scientific Library: reference manual for GSL version 1.12* (Network Theory, Bristol, 2009).
111. T. Williams, C. Kelley, “gnuplot” <http://www.gnuplot.info> (letzter Zugriff: 10. Okt 2010, Version 4.4.0) (2011).
112. K. M. Ashman, C. M. Bird, S. E. Zepf, Detecting bimodality in astronomical datasets. *Astron. J.* **108**, 2348–2361 (1994).
113. I. Vasilief, “QtPlot” <http://www.qtiplot.com> (letzter Zugriff 13.Dez 2011, Version 0.9.8.9) (2011).
114. C. dos Santos, “interne Präsentation der Forschungskooperation IPA/Uni-DuE” (2008).
115. C. Limouzin, A. Caviggia, F. Ganachaud, P. Hémary, Anionic polymerization of n-butyl cyanoacrylate in emulsion and miniemulsion. *Macromolecules.* **36**, 667–674 (2003).
116. B. Ryan, G. McCann, Novel sub-ceiling temperature rapid depolymerization-repolymerization reactions of cyanoacrylate polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 217–227 (1996).

117. M. G. Han, S. Kim, S. X. Liu, Synthesis and degradation behavior of poly(ethyl cyanoacrylate). *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 1243–1251 (2008).
118. J. Fink, in *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, 2nd ed. (Elsevier, Second ed., 2013), pp. 317–330.
119. A. M. Rashidi, A. Amadeh, The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings. *Surf. Coatings Technol.* **204**, 353–358 (2009).
120. A. M. Rashidi, A. Amadeh, Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings. *J. Mater. Sci. Technol.* **26**, 82–86 (2010).
121. Z. Abdel-Hamid, Improving the throwing power of nickel electroplating baths. *Mater. Chem. Phys.* **53**, 235–238 (1998).
122. J. K. Dennis, T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating* (Woodhead Publishing, 1993), *Series in Metals and Surface Engineering Series*.
123. R. Brugger, *Die galvanische Vernicklung: Glanz- und Halbglanzvernicklung. Korrosionsfragen einschliesslich Dickvernicklung und Nickelgalvanoplastik* (Leuze, 2. Auflage., 1984), *Schriftenreihe Galvanotechnik*.
124. J. Ji, W. C. Cooper, D. B. Dreisinger, E. Peters, Surface pH measurements during nickel electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* **25**, 642–650 (1995).
125. K. W. Derham, J. Goldsbrough, M. Gordon, Pulse-induced critical scattering (PICS) from polymer solutions. *Pure Appl. Chem.* **38**, 97–116 (1974).
126. G. Brezesinski, H.-J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide* (Spektrum Akademischer Verlag, 1993).

## 9.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einteilung der Nanomaterialien.....	9
Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer ölgefüllten PACA-Nanokapsel[3].....	11
Abbildung 3: Darstellung eines Makrozwitterions aus n-Butylcyanoacrylat und einem tertiären Amin[35].....	13
Abbildung 4: Bildungsmechanismus nach N. Al Khouri Fallouh[34].....	14
Abbildung 5: Bildungsmechanismus nach M. Gallardo.....	15

Abbildung 6: a) Phasenübergänge eines Ouzosystems[125] und b) Energieschema der Phasenübergänge.....	16
Abbildung 7: Schematische Darstellung des Zetapotentials.....	19
Abbildung 8: Schema der sterischen Stabilisierung von Dispersionen a) Annäherung von zwei Partikeln, b) Abstoßung zweier Partikel.....	21
Abbildung 9: Änderung der potentiellen Energie als Funktion des Partikelabstandes[24, 54] .....	22
Abbildung 10: Entwicklung der Nanokapselgröße über 11 Tage bei 5°C.....	23
Abbildung 11: Schema des Strahlengangs bei der Verwendung eines Kardioidkondensors.....	25
Abbildung 12: Öffnungswinkel ( $2\sigma$ ) eines Objektivs mit n Beugungsmaxima.....	26
Abbildung 13: Amplituden der Elementarwellen der Objekte A und B und daraus entstehende Lichtintensität bei gerader Beleuchtung.....	26
Abbildung 14: Gangunterschied $\Delta\lambda$ der Lichtwellen durch schräge Beleuchtung.....	28
Abbildung 15: Amplituden der Elementarwellen der Objekte A und B und daraus entstehende Lichtintensität bei schräger Beleuchtung.....	29
Abbildung 16: räumliche Verschiebung eines Teilchens entlang einer Achse.....	30
Abbildung 17: Phasengrenze Festkörper/Flüssigkeit/Gas[126].....	37
Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines Daniell-Elementes.....	39
Abbildung 19: Schema des Rasterkraftmikroskopes.....	43
Abbildung 20: Phasenverschiebung und Amplitudenveränderung bei Kontakt der Cantileverspitze zur Oberfläche (···) kein Kontakt (= freie Schwingung) , (-) mit Kontakt (= Interaktion mit Oberfläche).....	44
Abbildung 21: Schematischer Kraftverlauf während eines Eindrücktests.....	45
Abbildung 22: Schema der Messtiefe von REM und EDX.....	47
Abbildung 23: Schema Verschleißtest „ball-at-surface“.....	48
Abbildung 24: Hydrophobe Wirkung an beschichteten (links) und unbeschichteten (rechts) Objektträgern.....	49
Abbildung 25: Schema der Hydrophobierung von Glasoberflächen.....	50
Abbildung 26: Schema des verwendeten Rotor-Stator-Rührers[6, 7].....	52
Abbildung 27: Schema der optimierten Nanokapselsynthese nach Al Khouri Fallouh[6] .....	53
Abbildung 28: Schema der Probe in der galvanischen Abscheidung.....	55
Abbildung 29: Hardwareschema des verwendeten Particle Tracking-Systems.....	59
Abbildung 30: Polystyrolpartikel (Durchmesser 240nm) bei 40facher Vergrößerung	61
Abbildung 31: Beispiel der Verfälschung der Partikeldaten.....	62
Abbildung 32: berechneter „idealer“ Hintergrund mit allen statischen Bestandteilen der Abbildung 30.....	63
Abbildung 33: Differenzbild aus Abbildung 30 und Abbildung 32.....	64
Abbildung 34: Beispiele Partikelerkennung (Stempel, Nachbarpixel).....	65
Abbildung 35: Beispiel der Zuordnung der hellen Pixel zu einem Partikel, Pixel- nummern {17,18,19,26,20,27,21,28,29,34,35,36,30,37,38,42,43,44,45,46}....	67
Abbildung 36: Wahrscheinlichkeitsparameter für eine Partikelpaarung bei steigendem Abstand.....	70
Abbildung 37: Beispiel eines Größenhistogramms mit 10 nm Schrittweite.....	78
Abbildung 38: Beispiel eines Größenhistogramms.....	81
Abbildung 39: FIT eines Histogramms einer konzentrationsäquivalenten Mischung von Partikelstandarddispersionen mit 240 nm und 404 nm Polystyrolpartikeln	85
Abbildung 40: PACA-Nanokapseln auf Glas, helligkeitscodierte Darstellung der Höhe.....	88

Abbildung 41: Höhenprofilschnitt von PACA-Nanokapseln auf Glas.....	88
Abbildung 42: PACA-Nanokapseln auf Glas, hellkeitscodierte Darstellung der Phasenverschiebung.....	89
Abbildung 43: Profilschnitt der Phasenverschiebung bei PACA-Nanokapseln (+ 70 Grad) und Glasoberfläche (+ 50 Grad).....	90
Abbildung 44: Beispiel einer ölgefüllten Nanokapsel a) vor und b) nach dem Eindrücken, AFM-Aufnahme.....	91
Abbildung 45: Profilschnitte einer ölgefüllten Nanokapsel vor und nach dem Eindrücken.....	91
Abbildung 46: typischer Verlauf einer Kraft-Weg-Messung, Eindrücken (trace) und Zurückziehen (retrace).....	92
Abbildung 47: Exemplarische Kraft-Weg-Kurven von ölgefüllten PACA-Nanokapseln auf Glas.....	93
Abbildung 48: Kraft-Weg-Kurven von Polystyrol-Nanopartikeln (Durchmesser 240 nm) auf Glas.....	94
Abbildung 49: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im Nickel-Watts-Bad (17 Tage, keine Galvanik, Lagerung bei 20°C).....	96
Abbildung 50: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (48 Stunden, keine Galvanik, Lagerung bei 50°C).....	98
Abbildung 51: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (30 Minuten Galvanik bei 50°C).....	104
Abbildung 52: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (1 Stunde Galvanik bei 50°C, 16 Tage Lagerung bei 20°C).....	106
Abbildung 53: Höhenprofilschnitt von PACA-Nanokapseln auf Glas mit gleicher Achsenskalierung.....	107
Abbildung 54: PACA-Nanokapseln auf Glas, 3D-Höhendarstellung mit farbcodiertem Overlay der Phasenverschiebung.....	108
Abbildung 55: Differenzbild der AFM-Höhenprofile nach und vor dem Eindrücken.....	109
Abbildung 56: Profil 1 der Höhenänderung durch einen Eindrücktest.....	109
Abbildung 57: Profil 2 der Höhenänderung durch einen Eindrücktest.....	110
Abbildung 58: Schema der mikroskopischen Bewegung a) einzelner und b) agglomerierter Partikel.....	113
Abbildung 59: Größenhistogramm und Gauß-Fit der verwendeten Nanokapseldispersion.....	120
Abbildung 60: REM Aufnahmen von Nickeloberflächen a) ohne Nanokapseln und b) mit eingebetteten Nanokapseln (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart).....	121
Abbildung 61: REM Aufnahmen der Bruchfläche einer Nickelschicht a) ohne Nanokapseln und b) mit Nanokapseln (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart).....	121
Abbildung 62: Tribologische Messung einer Nickelschicht ohne Nanokapseln (Raute ♦) und einer Nickelschicht mit Nanokapseln (Quadrat ■) (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart).....	122
Abbildung 63: REM Aufnahme einer typischen Reibspur einer Nickelschicht ohne Nanokapseln nach der tribologischen Messung (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart).....	123
Abbildung 64: REM Aufnahmen in der Reibspur der Nickelschicht mit Nanokapseln nach der tribologischen Messung (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart).....	123
Abbildung 65: Abhängigkeit des Reibwertes vom Volumenanteil der Nanokapseldispersion im galvanischen Bad (C. dos Santos, Fraunhofer IPA Stuttgart).....	124

Abbildung 66: REM-Aufnahme Schichtquerschnitt (geschliffen) einer Nickelschicht mit Nanokapseln (S. Boukercha, AK Prof. Eppe, Uni Duisburg-Essen)[12]...	126
Abbildung 67: REM-Aufnahmen einer Nickelschicht mit Nanokapseln, Detailvergrößerungen (S. Boukercha, AK Prof. Eppe, Uni Duisburg-Essen)[12].....	127
Abbildung 68: REM-Aufnahme Querschnitt einer gebrochenen Nickelschicht mit Nanokapseln (S. Boukercha, AK Prof. Eppe, Uni Duisburg-Essen).....	128
Abbildung 69: REM-Aufnahmen der inneren Struktur mit Hohlräumen, Detailvergrößerungen (S. Boukercha, AK Prof. Eppe, Uni Duisburg-Essen).	128
Abbildung 70: Elementaranalyse EDX am Querschnitt einer gebrochenen Nickelschicht mit Nanokapseln (S. Boukercha, AK Prof. Eppe, Uni Duisburg-Essen).....	129
Abbildung 71: REM-Aufnahme einer a) gebrochenen Nickelschicht ohne Nanokapseln, b) Detailvergrößerung (S. Boukercha, AK Prof. Eppe, Uni Duisburg-Essen).....	130
Abbildung 72: Elementaranalyse EDX einer Nickelschicht ohne Nanokapseln (S. Boukercha, AK Prof. Eppe, Uni Duisburg-Essen).....	131
Abbildung 73: Höhe (links) und Phasenverschiebung (rechts) einer PACA-Nanokapsel in Nickel.....	133
Abbildung 74: Höhenprofile (längs und quer) einer PACA-Nanokapsel in Nickel....	133
Abbildung 75: Kraft-Weg-Kurven einer PACA-Nanokapsel in Nickel (schwarz) und der Nickeloberfläche (grau).....	134
Abbildung 76: Höhe (links) und Phasenverschiebung (rechts) der eingedrückten PACA-Nanokapsel in Nickel.....	135
Abbildung 77: Höhenprofile (längs) der PACA-Nanokapsel in Nickel vor und nach dem Eindrücken.....	136
Abbildung 78: Abhängigkeit des Reibwertes vom Volumenprozent der dispersen Phase.....	139
Abbildung 79: exemplarisches Histogramm einer PACA-Nanokapseldispersion für die Nickelgalvanik.....	140
Abbildung 80: Histogramm der Hohlraumdurchmesser in Nanokapsel-Nickel-Kompositschichten.....	141
Abbildung 81: Nanokapsel in der Nickelschicht vor dem Eindrücken, 3D-Höhendarstellung mit farbcodiertem Overlay der Phasenverschiebung.....	143
Abbildung 82: Nanokapsel in der Nickelschicht nach dem Eindrücken, 3D-Höhendarstellung mit farbcodiertem Overlay der Phasenverschiebung.....	144
Abbildung 83: Eindrückversuche an Nanokapseln: Anfangssteigung gegen Substrat.....	145
Abbildung 84: Eindrückversuche an Nanokapseln: Eindringtiefe gegen Substrat...	146
Abbildung 85: Eindrückversuche an Nanokapseln: Eindrückarbeit gegen Substrat.....	146

### 9.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Kolloide nach Staudinger[24].....	7
Tabelle 2: Beobachtung der Nanokapselgrößen über 11 Tage bei 5°C.....	23
Tabelle 3: Beispielrezeptur eines verwendeten Nickelgalvanikbades.....	54
Tabelle 4: Beispiele für die Berechnung der Pixel des "idealen" Hintergrundes.....	63

Tabelle 5: Ausschnitt der Datentabelle der hellen Pixel eines Bildes.....	66
Tabelle 6: Beispiele der Änderung von Fläche und Helligkeit eines Partikels.....	71
Tabelle 7: Beispiel der multiplizierten Wahrscheinlichkeitsparameter von Bild n (11 Partikel, vertikal) zu Bild n+1 (11 Partikel, horizontal).....	73
Tabelle 8: Beispiel von Partikelpaarungen mit normierten Wahrscheinlichkeiten.....	74
Tabelle 9: Beispiel von zu Spuren (vertikal) zusammengestellten Partikelnummern pro fortlaufender Bildnummer (horizontal).....	75
Tabelle 10: Beispiel einer Umsetzung von einzelnen Partikelradien in ein Größenhistogramm.....	77
Tabelle 11: Vergleich der Analysesoftware, verwendete Bildgröße, Bildanzahl und Messesequenzanzahl.....	82
Tabelle 12: Vergleich der Analysesoftware, Akquise- und Auswertedauer.....	82
Tabelle 13: mittlere hydrodynamische Radien (RH) nach Korrektur der Umrechnungsfaktoren; PS240: Polystyrolpartikel Durchmesser 240 nm; PS404: Polystyrolpartikel Durchmesser 404 nm.....	83
Tabelle 14: Daten der Eindrückversuche von fünf verschiedenen PACA-Nanokapseln und der Glasoberfläche.....	93
Tabelle 15: Daten der Eindrückversuche von zwei verschiedenen Polystyrol- Nanopartikeln und der Glasoberfläche.....	94
Tabelle 16: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im Nickel-Watts-Bad (17 Tage, keine Galvanik, Lagerung bei 20°C).....	96
Tabelle 17: Badzusammensetzung und Beurteilung der Dispersionsstabilität[114]. .	97
Tabelle 18: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (48 Stunden, keine Galvanik, Lagerung bei 50°C).....	99
Tabelle 19: Basisbäder mit variierenden Nickelgehalten[114].....	100
Tabelle 20: Beurteilungssystem für die Dispersionsstabilität und die erzeugten Oberflächen.....	100
Tabelle 21: getestete Tenside zur Stabilisierung der Dispersion von Nanokapseln in einem Nickel-Galvanikbad.....	101
Tabelle 22: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Natriumdodecylsulfat[114].....	101
Tabelle 23: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Benzalkoniumchlorid[114].....	102
Tabelle 24: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Dodecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC)[114].....	102
Tabelle 25: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDDMAC)[114].....	102
Tabelle 26: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Synperonic PE/F68[114].....	103
Tabelle 27: Beurteilung des stabilisierenden Einflusses von Triton X-100[114].....	103
Tabelle 28: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (30 Minuten Galvanik bei 50°C).....	105
Tabelle 29: Entwicklung der Nanokapseldurchmesser im galvanischen Bad E (1 Stunde Galvanik bei 50°C, 16 Tage Lagerung bei 20°C).....	106
Tabelle 30: Exemplarische Daten von Zetapotentialmessungen an PACA- Nanokapseldispersionen (Verdünnungsmittel: Wasser) (J. Schwiertz, AK Prof. Epple, Uni Duisburg-Essen).....	112
Tabelle 31: Badzusammensetzung Tribologie.....	119
Tabelle 32: Abhängigkeit des Reibwertes vom Volumenanteil der Nanokapseldispersion im galvanischen Bad.....	124



Tabelle 33: Abscheideparameter der Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht (geschlossen).....	125
Tabelle 34: Abscheideparameter Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht.....	127
Tabelle 35: Elementaranalyse EDX am Querschnitt einer gebrochenen Nickelschicht mit Nanokapseln.....	129
Tabelle 36: Abscheideparameter der Nickelschicht.....	130
Tabelle 37: Elementaranalyse EDX einer Nickelschicht ohne Nanokapseln.....	131
Tabelle 38: Abscheideparameter Nanokapsel-Nickel-Kompositschicht.....	132
Tabelle 39: Daten der Eindrückversuche der exemplarischen PACA-Nanokapsel in Nickel und der Nickeloberfläche.....	135
Tabelle 40: Daten der Eindrückversuche der drei PACA-Nanokapseln in Nickel und der Nickeloberfläche.....	136
Tabelle 41: Daten der mittleren Phasenverschiebung der PACA-Nanokapseln in Nickel und der Nickeloberfläche.....	136

## 9.4. Abkürzungen

Abkürzung	Definition
AFM	atomic force microscope
ANT	Another Nanoparticle Trackingsoftware
B	Byte
CCD	charge-coupled device
CGPM	Conférence Générale des Poids et Mesures
CTAC	Dodecyltrimethylammoniumchlorid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DNM	Dynamic Nanosizing Microscopy
EDV	Elektronische Datenverarbeitung
EDX	energiedispersiven Röntgenspektroskopie
EtOH	Ethanol
Gew.-%	Gewichtsprozent
GSL	Gnu Scientific Library
GUI	graphical user interface
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
ISO	Internationalen Standardisierungs-Organisationen
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LED	light emitting device
O/W-Emulsion	Öl-in-Wasser-Emulsion
PACA	Polyalkylcyanoacrylat
PDDMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PE	Polyethylen
PEO	Poly(Ethylenoxid)
PFG-NMR	pulsed field gradient nuclear magnetic resonance
PTFE	Polytetrafluorethylen
RAM	random-access memory
REM	Rasterelektronenmikroskop
SDS	Natriumdodecylsulfat
TS	Technische Spezifikation
UV	Ultraviolett

Abkürzung	Definition
VE	vollentsalzt
Vol.-%	Volumenprozent

## 9.5. Symbolverzeichnis

Symbol	Definition
a	Abstand zwischen Objektträger und Glasoberfläche
a	Partikelradius
A	Fläche
A	numerische Apertur des Objektivs bzw. des Kondensors
$A_s$	spezifische Grenzfläche
c	Konzentration
c	Volumeneinheit
C	Spitzenkonstante („spring constant“)
d	auflösbarer Abstand zweier Objekte
D	Diffusionskoeffizient
D	Verteilungsseparationsfaktor
e	Elementarladung
f(ka)	Henryfunktion
F	Faraday-Konstante
$F_K$	am Cantilever anliegende Kraft
$F_N$	Normalkraft
$F_R$	Reibungskraft
$F_{\text{Teilchen}}$	treibende Kraft der Teilchenbewegung
G	freie Enthalpie
h	gemessene Höhe („height“)
$h_{\text{kor}}$	korrigierte Höhe bzw. Eindringtiefe
I	Intensität
J	Diffusionsstromdichte
K	Kontrast
n	Brechzahl des umgebenden Mediums
n	Stoffmenge
N	Teilchenmenge
$N_A$	Avogadrozahl
$\bar{\phantom{x}}$	Durchschnitt
pH	Wasserstoffionen-Exponent
q	vertikale Durchbiegung („vertical deflection“)
Q	elektrische Ladung
r	Teilchenradius
R	allgemeine Gaskonstante
$R_H$	hydrodynamischer Teilchenradius
S	räumliche Verschiebung der Teilchen
S	Spitzenempfindlichkeit („sensitivity“)
$\overline{S^2}$	Mittelwert der Quadrate der Einzelverschiebungen S
T	Temperatur
$U_E$	elektrophoretische Geschwindigkeit des Teilchens

Symbol	Definition
$v$	Geschwindigkeit der Teilchen
$V$	Volumen
$w$	doppelte Standardabweichung
$W$	Eindrückarbeit
$W_p$	Wahrscheinlichkeitsparameter
$x$	Korrekturwert nach Nordlund
$x_c$	Erwartungswert
$y_0$	Basislinie
$\alpha$	Einfallwinkel der Lichtquelle
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\gamma_{sl}$	Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit
$\Delta$	Diffusionszeit der beobachteten Bewegungen
$\varepsilon$	Dielektrische Konstante
$\zeta$	Zetapotential
$\eta$	Viskosität
$\Theta$	Randwinkel
$\kappa$	Debyelänge
$\lambda$	Wellenlänge des Lichtes
$\mu$	Mittelwert der Gauß-Verteilung
$\mu$	Reibungskoeffizient oder Reibwert
$\sigma$	halber Öffnungswinkel des Objektivs
$\sigma$	Oberfläche
$\sigma$	Standardabweichung
$\sigma_l$	Flüssigkeitsoberflächenspannung
$\sigma_s$	Festkörperoberflächenspannung
$\Re$	Widerstand gegen $F_{\text{Teilchen}}$

## **10. Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist aus Gründen des Datenschutzes in der Onlineversion nicht  
enthalten.